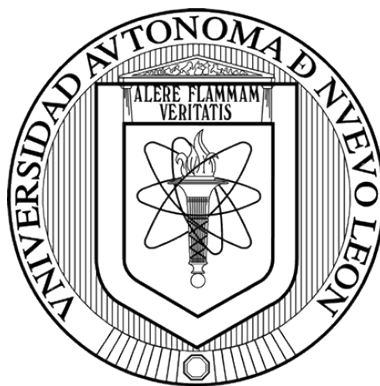


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA HETEROUNIÓN WO<sub>3</sub>/ZnS BAJO LUZ  
UV-VIS EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y  
CONVERSIÓN DE CO<sub>2</sub>**

**POR:**

**M.C. JUAN CAMILO MURILLO SIERRA**

**Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS con orientación en  
Química Analítica Ambiental**

**MARZO 2021**

ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA HETEROUNIÓN WO<sub>3</sub>/ZNS BAJO LUZ  
UV-VIS EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y  
CONVERSIÓN DE CO<sub>2</sub>

Aprobación de la tesis:

---

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez  
Presidente

---

Dra. Laura Hinojosa Reyes  
Secretaria

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez  
Vocal

---

Dr. Azael Martínez De la Cruz  
Vocal

---

Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro  
Vocal

---

Dra. Lorena Garza Tovar  
Suplente

---

Dra. María Elena Cantú Cárdenas  
Subdirectora de Estudios de Posgrado

ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA HETEROUNIÓN WO<sub>3</sub>/ZNS BAJO LUZ  
UV-VIS EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y  
CONVERSIÓN DE CO<sub>2</sub>

Comité tutorial:

---

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez  
Directora de tesis

---

Dr. Ángel Martínez Hernández  
Co-Director de tesis

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez  
Tutor 1

---

Dr. Lorena Leticia Garza Tovar  
Tutor 2

---

Dra. Laura Hinojosa Reyes  
Tutor 3

## RESUMEN

**M.C. Juan Camilo Murillo Sierra**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Título del Estudio:** ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA HETEROUNIÓN  
WO<sub>3</sub>/ZnS BAJO LUZ UV-VIS EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES  
EMERGENTES Y CONVERSIÓN DE CO<sub>2</sub>

**Número de páginas:** 91

**Candidato para obtener el grado de Doctor en  
Ciencias con Orientación en Química Analítica  
Ambiental**

**Área de Estudio:** Química Analítica Ambiental

**Propósito y Método del Estudio:** En este trabajo se estudió la actividad fotocatalítica de la heterounión WO<sub>3</sub>/ZnS bajo luz UV-Vis en la degradación de contaminantes emergentes, así como en la conversión de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos ligeros. Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de los materiales en diferentes proporciones de WO<sub>3</sub> (5, 10 y 20%) y posteriormente se evaluó su desempeño en la degradación de sulfametoxazol (SMX) y tetraciclina (TCH) en fase acuosa, así como en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con vapor de agua en fase gas hacia hidrocarburos ligeros.

**Contribuciones y conclusiones:** Los resultados mostraron que la degradación del contaminante emergentes se vio fuertemente influenciada por la cantidad de WO<sub>3</sub> en la heterounión siguiendo el orden W<sub>5%Z</sub> > W<sub>10%Z</sub> > W<sub>20%Z</sub> > ZnS > WO<sub>3</sub> para el caso de la TCH y, W<sub>95%Z</sub> > W<sub>90%Z</sub> > W<sub>99%Z</sub> > ZnS > WO<sub>3</sub> para SMX. Cabe resaltar que los mejores resultados se obtuvieron para la degradación de TCH mostrando un máximo de 95% de degradación de TCH y 50% de mineralización en 90 min con el material W<sub>5%Z</sub>. Pruebas de reuso de este catalizador en fase acuosa indicaron que la incorporación de WO<sub>3</sub> aumenta la estabilidad de la heterounión con respecto al ZnS. Con base en la determinación de las especies activas predominantes en la degradación de TCH y los cálculos teóricos por DFT se determinaron el mecanismo de transferencia de cargas de la heterounión y del proceso fotocatalítico en la degradación del contaminante. Por otra parte, durante las pruebas de reacción de CO<sub>2</sub> en fase gas en un sistema continuo se determinó que el WO<sub>3</sub> y ZnS no presentaron actividad en la conversión de CO<sub>2</sub>, sin embargo, los catalizadores acoplados W<sub>5%Z</sub>, W<sub>10%Z</sub> y W<sub>20%Z</sub>, presentaron alta actividad hacia hidrocarburos ligeros principalmente propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) con tasas de producción de 388, 281 y 157 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> respectivamente. Se estudió el efecto de las variables de operación en el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> usando el catalizador W<sub>5%Z</sub> evidenciando que a menores flujos volumétricos se logran mayores rendimientos debido al incremento del tiempo de residencia en el reactor. A la temperatura de 120°C se favoreció la conversión de CO<sub>2</sub> hacia productos adicionales como las olefinas C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y la parafina C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Las pruebas de reuso con el catalizador W<sub>5%Z</sub> durante la reducción de CO<sub>2</sub> revelaron que la tasa de producción y la selectividad hacia C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> disminuyó significativamente con los ciclos de reuso, sin embargo, la producción hacia CH<sub>4</sub> prácticamente se mantiene. Por lo tanto, el catalizador W<sub>5%Z</sub> presentó el mejor comportamiento tanto en la degradación de los contaminantes emergentes como en la reducción de CO<sub>2</sub> representando una alternativa viable para el abatimiento de la contaminación en ambas esferas ambientales y obtención de productos de mayor valor.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por darme la fortaleza y guiarme en el camino abriendo puertas de oportunidad y poniendo las personas indicadas.

A mi esposa Natalia Castro por apoyarme en cualquier circunstancia y estar siempre para mí en todo momento.

A mi mamá por el apoyo emocional y moral que siempre me ha brindado, por impulsarme siempre y recordarme cada día que, si puedo y si lo lograré, además de expresarme su inmenso amor aun en la distancia.

A mi familia en Colombia por siempre estar al pendiente de todo mi desarrollo, sus palabras de ánimo y constante motivación.

A México, un país que me ha dado mucho, incluyendo formación, cultura y una segunda familia, los amigos.

A la Dra. Aracely Hernández que me ha asesorado y soportado a lo largo de mi desarrollo científico durante estos 5 años y más que una asesora ha sido como mi segunda madre aquí en México.

Al Dr. Ángel Martínez por hacerme ser ingeniero de nueva cuenta, ser creativo y proponer siguiendo su orientación, a los Dres. Jorge Guzmán, Laura Hinojosa y Minerva Villanueva por estar siempre pendientes de mi trabajo y por sus valiosas asesorías en cada aspecto que fue requerido.

Al comité tutorial, La Dra. Lorena Garza, Dra. Minerva Villanueva y Dra. Laura Hinojosa por sus aportes al enriquecimiento del presente trabajo y por tomar el tiempo de revisar y corregirlo.

Al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental por abrirme sus puertas, por cada uno de mis compañeros que hicieron parte de esta aventura y contribuyeron a que esto fuera posible.

Al Dr. Zhao y todo su grupo de investigación de la “Kunming University of Science and Technology” por todo el apoyo recibido durante mi estancia en China.

A los programas de apoyo económico que fueron el soporte financiero del proyecto

- Programa de apoyo a la ciencia y tecnología de la UANL (PAICyT)

- CONACyT por la financiación a través del proyecto de Ciencia Básica A1-S-40260, por la beca de doctorado y la beca de movilidad para realización de estancia en el extranjero.

- A la Fundación UANL por la beca de apoyo para realizar movilidad en el extranjero.

## TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 .....	1
1.1. Antecedentes.....	10
1.2. Objetivo general.....	14
1.3. Objetivos específicos .....	14
CAPÍTULO 2 .....	15
2.1. Síntesis del WO <sub>3</sub> .....	15
2.2. Síntesis del compuesto WO <sub>3</sub> /ZnS .....	15
2.3. Caracterización .....	16
2.6. Evaluación de la actividad fotocatalítica en la reducción de CO <sub>2</sub> .....	18
2.7. Evaluación de las condiciones de operación del proceso.....	19
2.8. Cálculos de tasa de producción, Selectividad y rendimiento cuántico aparente (RCA) .....	19
2.9. Métodos computacionales .....	20
2.10. Disposición de residuos .....	23
CAPÍTULO 3 .....	24
3.1. Serie de catalizadores W <sub>x</sub> %Z (x=99, 95, 90) y degradación de SMX .....	24
3.1.1. Análisis de la estructura cristalina .....	24
3.1.2. Morfología y distribución elemental .....	25
3.1.3. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.....	27
3.1.4. Análisis FTIR .....	29
3.1.5. Propiedades texturales.....	30
3.1.6. Análisis de los espectros de fotoluminiscencia (PL) .....	32
3.1.7. Pruebas de degradación de SMX.....	33
3.2. Serie de catalizadores W <sub>x</sub> %Z (x=5, 10, 20) y degradación de TCH .....	35
3.2.1. Análisis de la estructura cristalina .....	35
3.2.2. Análisis morfológico y microestructural .....	36
3.2.3. Propiedades texturales.....	40
3.2.4. Análisis por XPS.....	42

3.2.5. Espectro de UV-Vis con reflectancia difusa.....	44
3.2.6. Pruebas de degradación de TCH .....	46
3.2.6. Estudios fotoelectroquímicos.....	52
3.3. Estructura electrónica y propiedades interfaciales determinadas por DFT 57	
3.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	66
3.4.1. Efecto de la concentración de WO <sub>3</sub> .....	66
3.4.2. Efecto del flujo volumétrico.....	71
3.4.3. Efecto de la temperatura .....	73
3.4.4. Pruebas de reuso del catalizador W <sub>5%</sub> Z .....	76
CAPÍTULO 4 .....	77
Conclusiones .....	77
Recomendaciones y perspectivas .....	80
Referencias.....	81
ANEXOS .....	90
Anexo 1. Imágenes adicionales HRTEM .....	91
Anexo 2. Cromatogramas de la determinación de hidrocarburos por GC-FID 92	
Anexo 3. Cálculo de la tasa de fotones incidente .....	93

## Lista de figuras

Figura 1.1. Estructura química de a) sulfametoxazol y b) tetraciclina .....	2
Figura 1.2. Mecanismo general de la FH en: a) la degradación de CE y b) la reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ en presencia de vapor de $\text{H}_2\text{O}$ .....	5
Figura 1.3. Comparación del mecanismo de separación de cargas en catalizadores heteroestructurados: a) heterounión tipo II y b) heterounión tipo esquema Z.....	7
Figura 1.4. Rutas de transferencia de electrones en el esquema Z durante la fotosíntesis natural (tomado de [23]).....	8
Figura 1.5. Potenciales redox de las BC y BV del $\text{WO}_3$ y del $\text{ZnS}$ con respecto al ENH .....	9
Figura 2.1. Modelos bulk para a) $\text{WO}_3$ y b) $\text{ZnS}$ . ....	22
Figura 2.2. Modelos de slab de las superficies a) $\text{WO}_3(001)$ y b) $\text{ZnS}(111)$ . ....	22
Figura 2.3. Modelo de slab de la interfaz .....	23
Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados. ....	25
Figure 3.2. Imágenes SEM de a) $\text{WO}_3$ , b) $\text{W}_{95\%}\text{Z}$ , c) $\text{ZnS}$ y d) distribución elemental EDS de $\text{W}_{95\%}\text{Z}$ .....	26
Figura 3.3. Imagen TEM correspondiente al $\text{W}_{95\%}\text{Z}$ .....	27
Figura 3.4. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores $\text{WO}_3$ , $\text{ZnS}$ y $\text{W}_{95\%}\text{Z}$ , $\text{W}_{99\%}\text{Z}$ , $\text{W}_{90\%}\text{Z}$ . Inserto: Estimación de $E_g$ por los gráficos de Tauc. .	28
Figura 3.5. Espectros FTIR de las muestras $\text{WO}_3$ , $\text{ZnS}$ , $\text{W}_{99\%}\text{Z}$ , $\text{W}_{95\%}\text{Z}$ y $\text{W}_{90\%}\text{Z}$ . ....	30



Figure 3.6 a) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> y b) distribución de tamaño de poro para para ZnS, WO <sub>3</sub> y W <sub>95%</sub> Z. ....	31
Figure 3.7. Espectros PL de las muestras WO <sub>3</sub> y W <sub>99%</sub> Z, W <sub>95%</sub> Z y W <sub>90%</sub> Z. ....	33
.....	34
Figure 3.8. a. Curvas de degradación de SMX bajo radiación solar simulada con los diferentes catalizadores y b. cromatogramas típicos obtenidos durante la degradación de SMX usando el catalizador W <sub>95%</sub> Z. ....	34
Figura 3.9. Patrones de difracción de los catalizadores W <sub>5%</sub> Z, W <sub>10%</sub> Z, W <sub>20%</sub> Z, WO <sub>3</sub> y ZnS. ....	35
Figura 3.10. Imágenes FE-SEM correspondientes a los catalizadores a) WO <sub>3</sub> , b) ZnS y c) W <sub>5%</sub> Z, imágenes HRTEM para d) WO <sub>3</sub> , e) ZnS y f) W <sub>5%</sub> Z con el patrón SAED correspondiente, e imágenes HAADF de g) WO <sub>3</sub> , h) ZnS y i) W <sub>5%</sub> Z. ....	37
Figura 3.12. a) Isotermas de adsorción – desorción de N <sub>2</sub> y b) distribución de tamaño de poro para los catalizadores: W <sub>5%</sub> Z, W <sub>10%</sub> Z, W <sub>20%</sub> Z, WO <sub>3</sub> y ZnS. ....	40
Figura 3.13. Espectros XPS de la heterounión W <sub>5%</sub> Z: diferentes regiones a) Survey, b) W 4f, c) Zn 2p, d) O 1s y e) S 2p .....	44
Figura 3.14. a) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis y b) gráficos Tauc de los catalizadores WO <sub>3</sub> , W <sub>20%</sub> Z, W <sub>10%</sub> Z, W <sub>5%</sub> Z y ZnS .....	45
Figura 3.15. a) Curvas de degradación de TCH usando los diferentes catalizadores bajo luz UV-Vis b) Espectro UV-Vis de las soluciones de TCH como a diferentes tiempos durante el proceso fotocatalítico usando el catalizador W <sub>5%</sub> Z, c) Curvas de ajuste lineal para: ● WO <sub>3</sub> , ■ W <sub>5%</sub> Z, ★ W <sub>10%</sub> Z, ◆ W <sub>20%</sub> Z y ▼ ZnS y d) comparación de la eficiencia en el abatimiento de carbono orgánico total (TOC) a 120 min de reacción usando WO <sub>3</sub> , W <sub>5%</sub> Z, y ZnS. ....	47

Figura 3.16. a) Patrones XRD del fotocatalizador $W_{5\%}Z$ fresco y usado b) degradación de TCH durante las pruebas de reuso usando los catalizadores $W_{5\%}Z$ y ZnS bajo luz UV-Vis a los 60 min de reacción. ....	50
Figura 3.17. Degradación de la TCH en presencia de diferentes inhibidores. ..	52
Figura 3.18. <b>(A)</b> Gráfico de Nyquist y <b>(B)</b> respuesta de fotocorriente transitoria de las muestras <b>a)</b> $W_{5\%}Z$ , <b>b)</b> $W_{10\%}Z$ , <b>c)</b> $W_{20\%}Z$ , <b>d)</b> ZnS y <b>e)</b> $WO_3$ .....	54
Figura 3.19. Gráficas de Mott-Schottky de los catalizadores <b>a)</b> $WO_3$ , <b>b)</b> ZnS y <b>c)</b> $W_{5\%}Z$ .....	55
Figura 3.20. Estructura de bandas y DOS proyectada del modelo de bulk para el $WO_3$ .....	59
Figura 3.21. Estructura de bandas y DOS proyectada para el modelo de bulk de ZnS. ....	60
Figura 3.22.a) DOS del modelo de bulk para el $WO_3$ , b) DOS del modelo de bulk para ZnS y c) DOS del modelo de slab para la interfaz $WO_3/ZnS$ .....	61
Figura 3.23. a) Vista lateral del modelo de interfaz $WO_3/ZnS$ , b) Diferencia de densidad de cargas media plana y c) Potencial electrostático promedio a lo largo de la dirección Z.....	64
Figura 3.24. Diagrama de bandas de energía y mecanismo fotocatalítico de transferencia de cargas esquema Z-directo.....	65
Figura 3.25. hidrocarburos generados durante la reducción fotocatalítica de $CO_2$ con un flujo volumétrico de $10\text{ mL min}^{-1}$ , $T=80^\circ\text{C}$ , 230 mg de Catalizador y bajo luz UV-Vis. Concentración de $CO_2$ 10% bce He, Tasas calculadas a las 3 h de reacción. ....	67

Figura 3.26. Producción de a) CH <sub>4</sub> , b) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , c) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> y d) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> usando los diferentes catalizadores heteroestructurados. ....	68
Figura 3.27. Efecto del flujo volumétrico en la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> usando el catalizador W <sub>5%</sub> Z bajo luz UV-Vis a 80°C.....	72
Figura 3.28. Efecto de la temperatura en la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> , usando el catalizador W <sub>5%</sub> Z, 10 mL min <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub> 10% .....	74
Figura 3.29. Imágenes de los soportes del catalizador W <sub>5%</sub> Z después de la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> en a) 120°C y b) 160°C.....	75
Figura 3.30. Experimentos de reuso del catalizador W <sub>5%</sub> Z durante la reducción fotocatalítica continua de CO <sub>2</sub> a una temperatura de 80°C y un flujo de 10 mL min <sup>-1</sup> . ....	77
Figura A1.1. Imágenes HRTEM de la heterounión W <sub>5%</sub> Z. ....	91
Figura A2.1. Cromatogramas típicos obtenidos para a) producto de reacción usando W <sub>5%</sub> Z con un flujo volumétrico de 10 mL min <sup>-1</sup> y 160°C. b) estándar de n-parafinas C <sub>1</sub> – C <sub>6</sub> ( corrida inicia 60°C 3 min y luego rampa 60 – 200 °C 10°C/min) y c) estándar de mezcla de hidrocarburos n-parafinas + n-olefinas ( corrida inicia en 60°C 3 min y luego rampa 60 – 80 °C 10°C/min).....	92
Figura A3.1. Perfil de emisión espectral de la lámpara de xenón usada en los experimentos fotocatalíticos.....	93

## **Lista de tablas**

Tabla 2.1. Condiciones experimentales del experimento.....	19
Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados.....	29
Tabla 3.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales preparados .....	46
Tabla 3.3. Potenciales de banda plana, pendientes de la curva Mott-Schottky y valores de resistencia $R_{ct}$ para cada uno de los catalizadores estudiados. ....	57
Tabla 3.4. Resumen de resultados de tasa de producción, selectividad y rendimientos cuánticos aparentes para los diferentes compositos. ....	69

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad la humanidad se enfrenta a dos grandes problemas globales, el cambio climático (con sus consecuencias en la temperatura de la tierra y los desastres naturales que provoca este cambio) y la contaminación del agua. La temperatura global de la tierra se ha incrementado gradualmente en los últimos años, por causa del almacenamiento de calor en la atmósfera producto de la absorción de radiación infrarroja en los gases de efecto invernadero, principalmente de origen antropogénico ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , etc.). La absorción de calor y su posterior reemisión hacia la litósfera terrestre, ocasiona graves consecuencias para nuestro ecosistema, como por ejemplo el derretimiento de los casquetes polares [1]. Por ejemplo, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) contribuye sustancialmente al cambio climático, ya que en términos de concentración es uno de los principales gases de efecto invernadero responsables del calentamiento global (contribuyendo al 60% de los efectos) [1,2].

Por otra parte, el desarrollo tecnológico humano, principalmente en la medicina, sumado a la mala disposición de los residuos ha ocasionado que hoy en día se detecten fármacos o metabolitos de éstos en diferentes cuerpos de agua como ríos, agua subterránea, e incluso en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual [3], lo que conlleva a riesgos para los organismos acuáticos y la salud humana. Estos contaminantes son denominados por la comunidad internacional como contaminantes emergentes (CE), debido a que, aunque se conocen sus efectos adversos y se han detectado en concentraciones del orden de hasta  $13.9 \mu\text{g L}^{-1}$  en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual, hasta el momento no se tiene una regulación a nivel mundial. Entre estos CE, el sulfametoxazol (Figura 1.1a) y la tetraciclina (Figura 1.1b) son de gran interés ya que son antibióticos de amplio uso y han sido detectados en diferentes cuerpos de agua en México [4]. La presencia de estos dos antibióticos contribuye a diferentes problemas de salud humana en especial el aumento en la resistencia bacteriana

[5]. Por esto, es de vital importancia el desarrollo de tecnologías eficientes para la eliminación de estos fármacos asegurando su completa degradación.

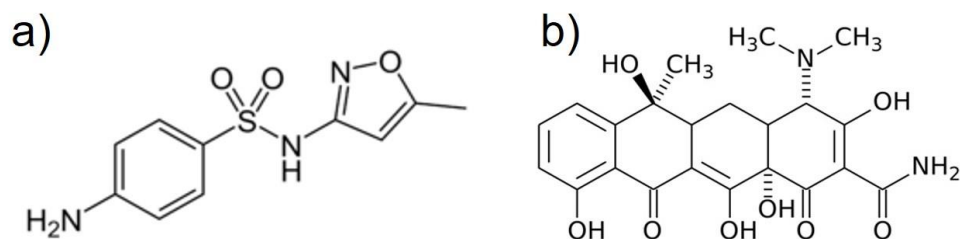


Figura 1.1. Estructura química de a) sulfametoxazol y b) tetraciclina

Otra fuente importante de contaminación ambiental, es el uso de combustibles fósiles en los sectores de generación de energía eléctrica, el sector industrial y el transporte, ya que a nivel mundial la combustión de estos recursos es la principal fuente de emisión CO<sub>2</sub> de origen antropogénico [6]. El crecimiento de la población a nivel mundial genera un problema adicional, ya que la demanda de recursos energéticos crecerá irremediablemente, sin embargo, es bien sabido que de forma inevitable las fuentes de combustibles fósiles se agotarán en un corto plazo, por lo que la comunidad científica está invirtiendo grandes esfuerzos en desarrollar nuevos procesos tecnológicos, enfocados al uso de fuentes renovables de combustibles, que puedan satisfacer la creciente demanda de energía, mitigando al mismo tiempo las emisiones producidas y por tanto el calentamiento global. En este contexto, dentro de la reforma energética aprobada en el año 2013 en México, se han propuesto metas para contribuir a la política global de cambio climático y protección del medio ambiente. Con el respaldo de la Ley General de Cambio Climático se fijaron dos metas relacionadas principalmente con la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) y generación de energías renovables, la primera es la reducción para el 2020 del 30% en las emisiones de GEI con respecto a la línea base (665 Mton CO<sub>2eq</sub>) y la segunda es tener una participación de por lo menos el 35% de energías renovables en la matriz energética del país [7].

Con el fin de reducir la cantidad de CO<sub>2</sub> que se emite a la atmósfera, en las últimas décadas se han implementado diferentes estrategias tecnológicas, entre las cuales involucran la captura y almacenamiento de este gas [8]. En estas estrategias, se plantea la captura del CO<sub>2</sub> proveniente de grandes fuentes industriales de emisión tales como: petroquímica, generación eléctrica, acereras, cementeras, etc. y su posterior inyección en diferentes puntos de almacenamiento geológico (e.g., mantos acuíferos salinos subterráneos, yacimientos de petróleo agotados y carbón mineral, así como almacenamiento oceánico) [8]. Esta tecnología se encuentra en desarrollo y en este momento presenta desventajas que la hacen inviable técnicamente, pues las cantidades a almacenar superan en algunos casos la capacidad de almacenamiento geológico, además de que el riesgo de fuga es latente, por lo que no se puede asegurar un almacenamiento prolongado. Por otro lado, cuando las fuentes de emisión de CO<sub>2</sub> son de menor tamaño el proceso puede no ser factible económicamente [9]. Debido a esto, es necesario realizar investigaciones en torno al desarrollo de alternativas que sean técnica y económicamente sostenibles y que además conlleven un menor impacto ambiental, siendo el uso directo del CO<sub>2</sub> proveniente de las fuentes industriales una alternativa interesante para lograr lo anterior.

Entre las alternativas que se han desarrollado hasta el momento para la utilización directa del CO<sub>2</sub> se encuentran la captura y conversión catalítica, la reducción electroquímica y la reducción fotocatalítica [10–12]. En cuanto a las primeras dos, las principales desventajas están relacionadas con el alto costo energético; por ejemplo, la conversión catalítica requiere un alto consumo energético al operar a alta temperatura (>375°C) y alta presión (100 bar). En el caso de la reducción electroquímica, el proceso se lleva a cabo en medio acuoso o con un solvente que permita la disolución del CO<sub>2</sub>, sin embargo, este compuesto es un gas poco soluble. Asimismo, además del costo energético que representa este proceso, se ha reportado una rápida desactivación de los electrodos por envenenamiento debido a los productos generados durante la reacción (e.g., CH<sub>3</sub>OH y CO) [13].

En contraste, la fotocatalisis heterogénea (FH) ha resultado ser una alternativa bastante atractiva para el abatimiento de la contaminación debido a que es posible llevar a cabo reacciones fotocatalíticas a condiciones normales de temperatura y presión (25°C y 1 bar). En este proceso se requiere de un catalizador semiconductor cuya activación puede llevarse a cabo por radiación proveniente de lámparas o de una fuente renovable y abundante como lo es la luz solar. Para reducir al CO<sub>2</sub> se lleva a cabo el proceso en presencia de humedad u otro agente reductor generando como productos compuestos de valor agregado como el CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH y el CO, utilizados como combustibles o en el caso del CO como agente reductor en la industria metalúrgica [14]. Adicionalmente, se ha demostrado que la FH es un proceso efectivo para la degradación de CE en medio acuoso permitiendo su descomposición hasta la mineralización para generar productos inocuos y así descontaminar el agua [15,16].

Por tanto, en el presente trabajo se planteó la síntesis de un catalizador que consiste en el acoplamiento del ZnS con el WO<sub>3</sub> variando la cantidad de incorporación de este último (5 – 99 % p/p), para formar un composito nano-heteroestructurado, buscando formar la heterounión de tipo esquema artificial Z directo basado en el alineamiento de las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV) del ZnS y el WO<sub>3</sub>. El material sintetizado se estudió en la degradación fotocatalítica de los contaminantes emergentes SMX y TCH en medio acuoso y en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O, para producir compuestos de valor agregado como CO e hidrocarburos ligeros (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

### **Marco teórico**

En general la FH se describe como un proceso de óxido-reducción, en el cual el catalizador es un semiconductor que se activa al irradiarlo con luz de cierta longitud de onda. Este proceso implica las siguientes etapas: i) absorción de luz con una energía igual o superior a la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor, ii) transición de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), iii) transporte de los electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) foto-



generados en la superficie del fotocatalizador, iv) reacciones redox con los  $e^-$  y  $h^+$ , recombinación de los pares  $e^-/h^+$  y v) adsorción y desorción de los reactantes en la superficie del catalizador (Figura 1.2) [17].

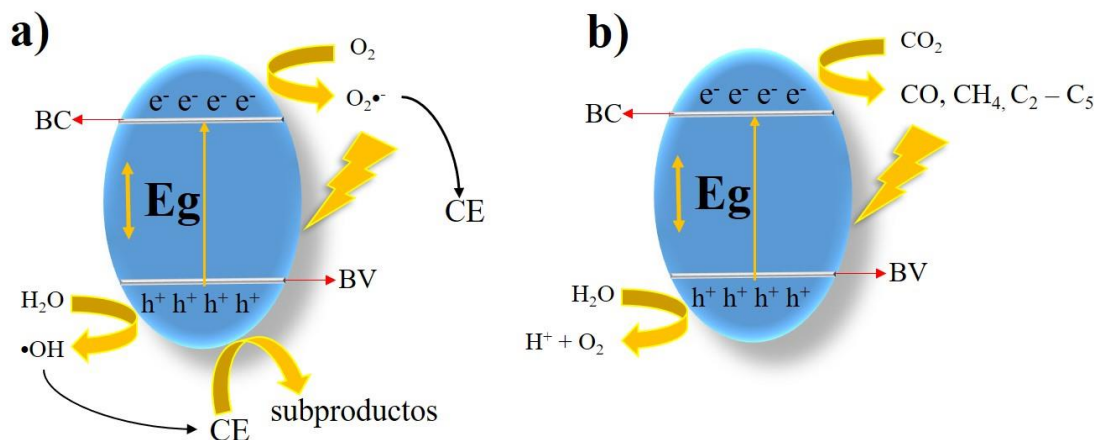
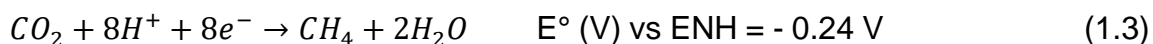
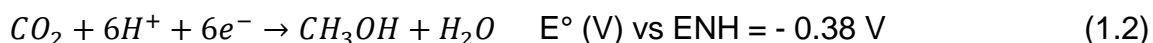
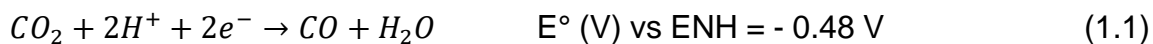


Figura 1.2. Mecanismo general de la FH en: a) la degradación de contaminantes emergentes y b) la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  en presencia de vapor de  $H_2O$

En el proceso fotocatalítico uno de los componentes más importantes es el fotocatalizador, ya que para que sea termodinámicamente factible se requiere que el semiconductor usado presente los potenciales redox adecuados en sus bandas de acuerdo con el potencial estándar de la especie a reducir u oxidar, por ejemplo, para el caso de la reducción de  $CO_2$  el par redox  $CO/CO_2$  requiere un potencial redox menor a  $-0.48$  V vs ENH (electrodo normal de hidrógeno). Por otro lado, debido a que especialmente, las reacciones de reducción de  $CO_2$  requieren un suministro de electrones considerablemente alto (Ec. 1.1, 1.2 y 1.3), es necesario garantizar una separación eficiente de estos portadores de carga evitando su recombinación con los  $h^+$  [18].



Uno de los principales inconvenientes del proceso fotocatalítico es la alta tasa de recombinación de los pares electrón/hueco que se presenta en el catalizador

cuando éste se activa con la radiación, lo que hace que la eficiencia en la generación de portadores de carga utilizados en las reacciones de óxido-reducción sea baja [19]. Con el fin de superar el problema de la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  en la superficie del catalizador, se han abordado diferentes enfoques como el dopaje de los óxidos semiconductores más utilizados como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{WO}_3$  con metales y no metales, o acoplados con otros semiconductores (heterouniones Tipo I y II), así como la sensibilización de éstos con compuestos orgánicos o con colorantes [20].

Actualmente, la síntesis de materiales nano-heteroestructurados es una de las estrategias más usadas y efectivas para resolver el problema de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  en el semiconductor, ya que promueven una eficiente separación espacial de las cargas. Asimismo, puede reducirse el ancho de banda prohibida de estos materiales haciéndolos activos en presencia de luz visible, lo cual aunado a su nanoestructura permite obtener mayor eficiencia fotocatalítica. Asimismo, los materiales de tamaño nanométrico con heterouniones mejoran sustancialmente las propiedades ópticas y el área superficial específica, en comparación con los materiales con mayor tamaño [21].

Entre los principales materiales nano-heteroestructurados reportados en la literatura se encuentra la heterounión Tipo II (Figura 1.3a), en la cual el semiconductor A presenta las BC y BV en niveles de energía superiores a los de las bandas del semiconductor B, por lo tanto, los electrones foto-generados en la BC de A migran a la BC de B debido al alineamiento de estas, mientras que los huecos foto-generados en la BV de B migrarán a la BV de A, separando eficientemente los portadores de carga [19].

Sin embargo, una de las desventajas que podría presentar este tipo de heterounión es que las reacciones de reducción ocurren en la BC del semiconductor B y las reacciones de oxidación en la BV del semiconductor A, respectivamente, lo cual causa un decremento en la capacidad redox del sistema, debido a que los  $e^-$  y  $h^+$  se acumulan en las bandas de menor energía. Por lo tanto, es necesario investigar más para producir heterouniones que permitan superar estos inconvenientes [22].

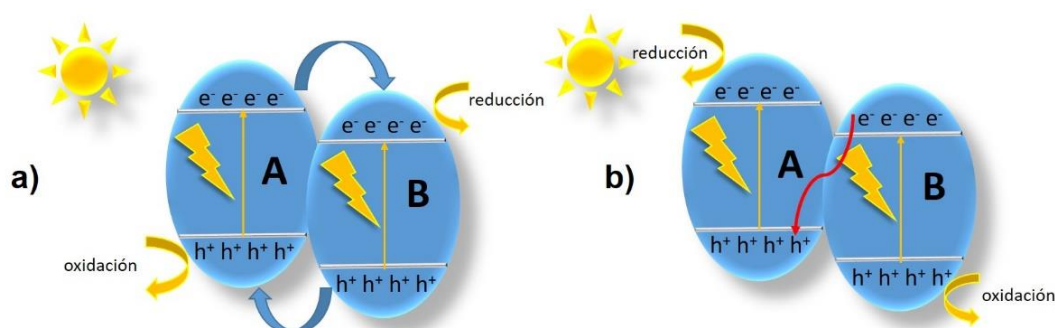


Figura 1.3. Comparación del mecanismo de separación de cargas en catalizadores heteroestructurados: a) heterounión tipo II y b) heterounión tipo esquema Z

Recientemente ha ganado gran atención el sistema fotocatalítico en esquema Z directo (Figura 1.3b), imitando el proceso de fotosíntesis natural (Figura 1.4) en el que la transferencia de los portadores de carga sigue un camino en forma de "Z", ya que en este caso se forma un campo eléctrico en la interfaz entre los dos fotosistemas, lo que permite que haya una transferencia de cargas entre estos y facilita que se combinen los electrones de la BC del semiconductor B, con los huecos de la BV del semiconductor A; de esta forma, además de separar eficientemente las cargas de forma espacial, se asegura la acumulación de electrones en la BC con el potencial más negativo y huecos en la BV con el potencial más positivo, respectivamente [22]. Para que dos semiconductores puedan formar una heterounión tipo esquema Z se deben cumplir dos condiciones, la primera es que ambos semiconductores posean un comportamiento conductivo tipo n o tipo p y la segunda es que el alineamiento de las BV y BC debe ser escalonado.

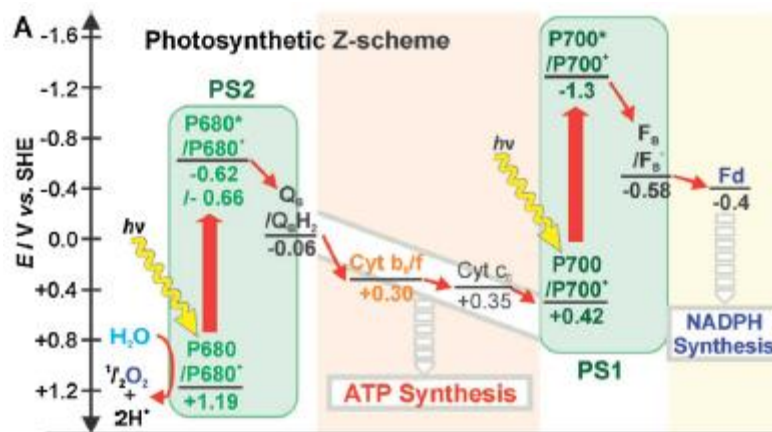


Figura 1.4. Rutas de transferencia de electrones en el esquema Z durante la fotosíntesis natural (tomado de [23])

El  $WO_3$  es un semiconductor de gran interés por sus características particulares como durabilidad y alta estabilidad contra la foto-corrosión y la corrosión química, siendo un material abundante y relativamente económico [24], que además se activa bajo luz visible debido a que presenta una  $E_g$  entre 2.4-2.8 eV [25]. Este óxido ha sido acoplado a diferentes óxidos semiconductores como el  $TiO_2$  [26], el  $ZnO$  [27], con nitruros como el g- $C_3N_4$  [28] y con sulfuros como el  $CuS$  [24] y  $CdS$  [29], obteniendo sistemas fotocatalíticos que han sido utilizados en la degradación de colorantes, compuestos fenólicos y fotorreducción de  $CO_2$ .

Por otra parte, El  $ZnS$  es un semiconductor que presenta características apropiadas para la reducción del  $CO_2$ , debido a que tiene el nivel energético de la BC en un potencial muy negativo (-1.04 V vs ENH) y un bajo costo de producción [30]. Una de las condiciones que debe tenerse en cuenta para formar la heterounión tipo esquema Z entre el  $WO_3$  y el  $ZnS$  es la posición de las BC y BV de cada semiconductor. En la figura 1.5 se observa la posición de las BC y BV de los dos semiconductores de acuerdo a sus valores teóricos las cuales se encuentran desplazadas unas de las otras formando un escalonamiento lo que permite la viabilidad del esquema Z [29–31].

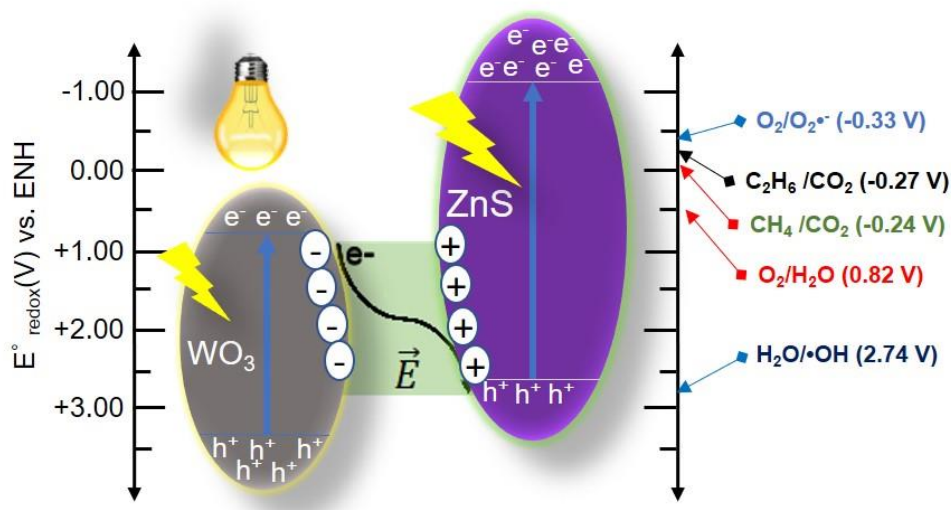


Figura 1.5. Potenciales redox de las BC y BV del WO<sub>3</sub> y del ZnS con respecto al ENH

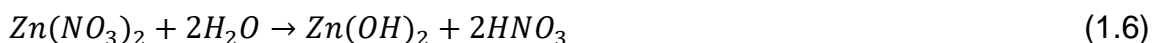
Otros factores que pueden influir de manera importante en la actividad fotocatalítica de los materiales son sus propiedades fisicoquímicas, estructurales, texturales y ópticas, las cuales son determinadas por el método de síntesis. Dentro de los principales métodos de síntesis utilizados para obtener el WO<sub>3</sub> se encuentran el de precipitación [32,33] y el método hidrotérmico [34–36].

Durante el proceso de síntesis por precipitación del WO<sub>3</sub> el precursor, que comúnmente es una sal como el Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, se hace reaccionar con el agente precipitante que en este caso puede ser un ácido fuerte (e.g. HCl o HNO<sub>3</sub>) obteniendo así un precipitado amarillo que corresponde a la especie hidratada del óxido, el ácido túngstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>), también representado como WO<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O. Posteriormente, el precipitado debe ser sometido a tratamiento térmico para obtener por deshidratación la fase cristalina del WO<sub>3</sub> (ver Ec. 1.4 y 1.5 ) [36].



El método hidrotérmico se puede definir como un método de síntesis, que depende de la solubilidad de los minerales en agua caliente a alta presión [37].

El método ofrece diferentes ventajas como tratamiento a baja temperatura con obtención de cristales de gran calidad sin una etapa adicional de calcinación y tamaños de partícula por debajo de las micras con morfología controlada. La síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un reactor autoclave en el cual la solución puede ser sometida a altas presiones. El ZnS sintetizado por el método hidrotérmico, en el cual primero se disuelve la sal precursora de  $Zn^{2+}$  ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) para formar el  $Zn(OH)_2$  (ec. 1.6), posteriormente, se disuelve la sal precursora de  $S^{2-}$  ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ) obteniendo  $H_2S$  (ec. 1.7) para luego obtener el ZnS mediante la neutralización del  $Zn(OH)_2$  (ec. 1.8). El producto de la neutralización, ZnS en el precipitado, somete al tratamiento hidrotérmico mediante el cual se obtiene un sólido con alta cristalinidad.



Por otro lado, un parámetro de gran importancia en las reacciones fotocatalíticas en fase gas es el área superficial específica ( $m^2 g^{-1}$ ) del catalizador, debido a que las reacciones redox ocurren solo en la superficie del sólido. Con el fin de aumentar el área superficial se han tratado diferentes enfoques como es la formación de materiales nanoestructurados y con estructuras jerárquicas [38–40] o materiales con modificación en su micro y mesoporosidad [41,42]. De esta forma, la idea de la obtención de una heteroestructura entre el  $WO_3$  y el ZnS no solo garantiza un mejoramiento de la separación de portadores de carga, sino que también implica un incremento en el área superficial específica del material gracias a que favorece la dispersión de partículas.

### 1.1. Antecedentes

El estudio de la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  se ha abordado desde diferentes enfoques, por ejemplo Wang *et al.* en el 2015 [43] llevaron a cabo la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  empleando  $TiO_2$  dopado con Cu o Co y soportándolo sobre zeolita ( $Cu-TiO_2/ZSM-5$  y  $Co-TiO_2/ZSM-5$ ) como fotocatalizadores, con lo cual

lograron incrementar la eficiencia en la conversión hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$  bajo irradiación con luz visible. La reacción se llevó a cabo en fase líquida, manteniendo la temperatura en 298 K y con el catalizador en suspensión; partiendo de una alimentación de una solución saturada de  $\text{CO}_2$ , las tasas de producción máximas alcanzados para cada catalizador fueron de 50.05 y 35.12  $\mu\text{mol}$  de  $\text{CH}_3\text{OH}$   $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , para el catalizador dopado con Cu y Co respectivamente.

Por otra parte, Stanbury *et al.* en el 2017 [44] realizaron experimentos de reducción de  $\text{CO}_2$  en medio líquido por medio de reacción electrocatalítica hacia CO y vía fotocatalítica hacia  $\text{HCOOH}$  usando un catalizador homogéneo basado en Mn-carbonil con fenantrolina-5,6-diona como agente redox. Para los experimentos de electrocatálisis se utilizó como solvente agua desionizada, mientras que para los experimentos fotocatalíticos utilizaron una mezcla de acetonitrilo, dimetilformamida o agua, con trietanolamina en relación 4:1 v/v y como fuente de radiación se empleó una lámpara Hamamatsu LC8 con diferentes filtros para obtener luz monocromática de  $\lambda$  entre 400 y 800 nm. Los autores reportaron únicamente para el caso de la reacción de fotocátalisis después de 60 h de reacción, en términos de número de recambio (del inglés “*Turnover*” TON = moles de sustrato/mol de catalizador), oscilando entre 4 y 58 TON para la reacción hacia  $\text{HCOOH}$  y entre 2 y 47 TON hacia CO, teniendo los mejores resultados con el uso de acetonitrilo como solvente.

Hasta ahora, los mejores resultados en términos de conversión y rendimiento cuántico ( $\phi$ ), se han obtenido en la reducción fotocatalítica en fase gaseosa. Tahir *et al.* en el 2013 [10] reportaron el uso de un fotorreactor monolítico de flujo continuo, con un nanocomposito de montmorilonita dispersada en  $\text{TiO}_2$  como catalizador. Ellos evaluaron la reducción fotocatalítica en presencia de vapor de agua como agente reductor, el cual fue alimentado al pasar la corriente de  $\text{CO}_2$  por un saturador, posteriormente, la mezcla de estos se alimentaron a un reactor cilíndrico de 150  $\text{cm}^3$  y un flujo de 20  $\text{mL min}^{-1}$  usando gas He como diluyente (con presiones parciales  $P_{\text{CO}_2}$ =0.040 bar,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ =0.042 bar y  $P_{\text{total}}$ = 0.40 bar). El reactor contó con una ventana de cuarzo y como fuente de radiación una lámpara

reflectora de Hg con una intensidad máxima de  $152 \text{ mW cm}^{-2}$  de  $\lambda = 252 \text{ nm}$ . En cuanto a sus resultados reportaron que el rendimiento de la reacción de reducción fue mayor cuando el catalizador fue soportado en un monolito cerámico con microcanales, obteniendo  $\text{CH}_4$  como producto principal con una tasa de producción de  $139 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , además los autores reportaron la formación de otros productos como el CO e hidrocarburos  $\text{C}_1\text{-C}_3$ .

Con el fin de aumentar la eficiencia de la separación de cargas en el fotocatalizador y, por tanto, de la reacción, se ha probado el acople de semiconductores para la formación de heteroestructuras. En el 2015 Jin *et al.* [45] combinaron  $\text{WO}_3$  y CdS para formar un compuesto con nanopartículas bien dispersas de CdS formadas sobre esferas huecas de  $\text{WO}_3$  formando una heteroestructura tipo esquema-Z directo. Se sintetizaron distintos materiales variando el porcentaje de CdS (0, 1, 2, 5, 20, 100 %mol). La reacción se llevó cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente. Como fuente de radiación se usó una lámpara de Xenón de 300 W de  $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ . Utilizaron 100 mg de catalizador en forma de película en el fondo del reactor y después de remover el aire del sistema con  $\text{N}_2$  por 30 min, produjeron *in situ* el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  por medio de la reacción de 0.12 g de  $\text{NaHCO}_3$  y 0.25 mL de HCl. Se encontró que el compuesto presentó mayor tasa de producción comparado con los semiconductores de manera individual, con un rendimiento hacia  $\text{CH}_4$  de  $1.02 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para el compuesto con 5% mol de CdS, lo que resultó 100 y 10 veces mayor que al usar  $\text{WO}_3$  y CdS respectivamente.

La degradación de contaminantes emergentes como el SMX y la TCH por fotocatálisis heterogénea se ha abordado utilizando diferentes sistemas fotocatalíticos. Grilla *et al.* en 2018 [16] prepararon el compuesto  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$  y lo usaron para la degradación fotocatalítica de SMX, logrando una degradación máxima de 90% en 20 min, sin embargo, al realizar las pruebas de reuso comprobaron que el catalizador sufrió fotocorrosión, formando partículas de plata metálicas y perdiendo gradualmente la actividad fotocatalítica. La degradación fotocatalítica de TCH también ha sido estudiada utilizando heterouniones como



WO<sub>3</sub>/Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub> [46], CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> [47] reportando porcentajes de degradación bajo luz visible de hasta 80% en 120 min de reacción, no obstante, se ha reportado que el desempeño fotocatalítico en la degradación de TCH mejora sustancialmente con la formación de heterouniones tipo esquema Z como lo son el caso del reporte de Jiang *et al.* (WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [48] y el de Wang *et al.* (AgI/WO<sub>3</sub>) [49] para los cuales se observaron porcentajes de degradación superiores al 80% en 60 min.

En relación a la síntesis del WO<sub>3</sub> ya sea solo o en compositos, se han estudiado diferentes métodos, tales como hidrotérmico [25], precipitación ácida [24], spinning electroestático [50], co-precipitación [51] y sol-gel [52,53]. Esta última técnica tiene ventajas, como el uso de baja temperatura en la mayor parte del proceso de síntesis, ya que se trata de un método de química suave y la posibilidad de incorporación de los reactantes a una escala atómica permite obtener materiales nanoestructurados que proveen mejor desempeño en la actividad fotocatalítica. Por otra parte, el método hidrotérmico, permite además obtener uniformidad estructural en la muestra, es decir, obtener nanoestructuras determinadas (nanoláminas, nanotubos, nanobarras, etc.) [54].

Como se observa en lo discutido anteriormente, las heterouniones entre semiconductores pueden ser una estrategia eficiente para evitar la recombinación y mejorar la separación de portadores de carga, particularmente, en el esquema-Z directo. En este trabajo se planteó el acoplamiento del ZnS al WO<sub>3</sub>, que, debido al alineamiento de sus BV y BC, presenta viabilidad para la formación del esquema Z directo, aumentando la eficiencia fotocatalítica en la degradación de SMX y TCH y en la reducción de CO<sub>2</sub>.

A diferencia de otros reportes en los que se ha preparado el catalizador acoplado WO<sub>3</sub>/ZnS [55,56], en este trabajo se planteó el uso de este composito para la degradación de contaminantes altamente recalcitrantes como los son los antibióticos SMX y TCH, además, ya que el ZnS presenta el potencial de la BC significativamente negativo, con respecto al potencial de reducción del CO<sub>2</sub>, tiene la capacidad de reducirlo eficientemente para obtener productos de mayor valor

agregado como CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, etc. Adicionalmente, en este trabajo se estudió el mecanismo fotocatalítico que ocurre en la interfaz para determinar el tipo de heterounión que se forma.

## **Hipótesis**

El composito nano-heteroestructurado WO<sub>3</sub>/ZnS forma la configuración de esquema Z directo, lo cual permite la conversión de CO<sub>2</sub> a productos de valor agregado y la degradación de contaminantes emergentes vía fotocátalisis heterogénea irradiando con luz UV-Vis.

### **1.2. Objetivo general**

Evaluar la actividad fotocatalítica bajo luz UV-Vis del composito nano-heteroestructurado WO<sub>3</sub>/ZnS en la reducción de CO<sub>2</sub> para la generación de compuestos de valor agregado y en la degradación de contaminantes emergentes en medio acuoso.

### **1.3. Objetivos específicos**

1. Sintetizar los semiconductores WO<sub>3</sub> y ZnS y el composito WO<sub>3</sub>/ZnS en diferentes proporciones de WO<sub>3</sub> (5, 10, 20, 90, 95 y 99 % p/p).
2. Evaluar la actividad fotocatalítica de cada uno de los materiales en la degradación fotocatalítica de Sulfametoxazol (SMX) y Tetraciclina (TCH).
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de los compositos en la reducción de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O y establecer las condiciones de operación para obtener el mayor porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub>.
4. Determinar si la heterounión mejora la actividad fotocatalítica de los compositos.
5. Establecer el mecanismo de transferencia de carga de la heterounión tipo esquema Z-directo.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1. Síntesis del WO<sub>3</sub>

Se utilizó tungstato de sodio dihidratado (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) como precursor del WO<sub>3</sub>. Se llevó a cabo la síntesis por precipitación en medio ácido en la cual típicamente, se disolvieron 1.5 g de (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) en 20 mL de agua bidestilada y posteriormente se adicionaron gota a gota 15 mL de HCl 4M hasta obtener el ácido túngstico el cual es un precipitado de color amarillo. Posteriormente, el precipitado obtenido se dejó en reposo por 20 h sin agitación y después de esto se lavó y centrifugó varias veces con agua bidestilada y etanol anhidro. Subsecuentemente, se secó a 60°C por 12 h, para su posterior calcinación a 450°C durante 2 h con una rampa de temperatura de 5°C/min. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se pulverizó en mortero de ágata obteniéndose el catalizador WO<sub>3</sub>.

#### 2.2. Síntesis del composito WO<sub>3</sub>/ZnS

El composito WO<sub>3</sub>/ZnS se sintetizó usando como base el WO<sub>3</sub> sintetizado en el paso anterior en diferentes porcentajes de incorporación del WO<sub>3</sub> en p/p (5,10, 20, 90, 95 y 99%). Como precursores del ZnS se usaron sulfuro de sodio nonahidratado (Na<sub>2</sub>S•9H<sub>2</sub>O) y nitrato de zinc hexahidratado (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O). La incorporación del ZnS sobre el WO<sub>3</sub> se llevó a cabo por medio de precipitación *in situ*. En una primera etapa se suspendió el WO<sub>3</sub> en 50 mL de una solución de (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O) con una concentración de acuerdo con la composición requerida. Con el fin de homogenizar la suspensión, durante la impregnación de los iones Zn<sup>2+</sup> se sometió a sonicación durante 10 min. Posteriormente, la suspensión resultante se mantuvo en agitación durante 2 h a una temperatura constante de 70°C usando un baño maría. Una vez transcurridas las 2 h se añadieron 20 mL de la solución de (Na<sub>2</sub>S•9H<sub>2</sub>O) en relación estequiométrica con el nitrato de zinc y la suspensión resultante se mantuvo en agitación por otras 2

h a una temperatura constante de 50°C. Posteriormente, se transfirió a un autoclave de 100 mL con recipiente de teflón la cual fue calentada a 130°C durante 12 h. Finalmente, el sólido obtenido se separó por centrifugación y se lavó varias veces con agua y etanol anhidro para eliminar impurezas de sales disueltas y se secó durante 12 h a 60°C para obtener el WO<sub>3</sub>/ZnS el cual fue etiquetado como W<sub>x</sub>%Z (x=5, 10, 20, 90, 95 y 99).

### **2.3. Caracterización**

La estructura cristalina se determinó por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Bruker modelo D2-Phaser con fuente de radiación Cu K $\alpha$  (1.5418 Å), la E<sub>g</sub> de los materiales se determinó por medio de espectroscopía de UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS), usando un espectrofotómetro UV-Vis (Nicolet, Evolution 300) equipado con accesorio de reflectancia (Praying Mantis). La morfología de las partículas se analizó por microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS) usando un microscopio electrónico de barrido SEM con aditamento EDX (JEOL JSM6510-LV Alto y bajo vacío). Se usó espectrofotometría de FTIR (espectrofotómetro IR (IR Affinity – 1 marca Shimadzu ) para identificar posibles grupos funcionales en la superficie del material, mientras que las propiedades texturales se analizaron por fisisorción de N<sub>2</sub> usando un equipo Quantachrome, modelo Autosorb-1 y Tristar II plus (área superficial con el método BET y porosidad usando el método BJH).

Con el fin de determinar la microestructura de la interfaz entre los dos semiconductores se usó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) usando un microscopio electrónico de transmisión FEI TITAN G2 80-300, mientras que para identificar la composición química de la superficie y los estados de oxidación se utilizó espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) usando un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (Thermo Scientific XPS K-alpha equipado con radiación monocromática de Al-K $\alpha$  ( $h\nu$   $\frac{1}{4}$  1486.6 eV)). Adicionalmente, se llevaron a cabo pruebas electroquímicas de caracterización como espectroscopía de impedancia electroquímica y de

respuesta de fotocorriente, para lo cual se utilizó una celda convencional de tres electrodos teniendo como electrodo de referencia el de Ag/AgCl en KCl saturado, como electrodo de trabajo el catalizador soportado en vidrio conductivo FTO y como contraelectrodo tela de Pt en NaSO<sub>4</sub> 0.5 M, como fuente de irradiación se usó una lámpara de Xenón de 300 W y como potenciostato una estación electroquímica Solartron ModuLab XM. También se evaluaron los materiales por medio de espectroscopía de fotoluminiscencia usando un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer Lambda LS55 en modo de emisión, en una longitud de excitación de 355 nm para analizar los espectros de fotoluminiscencia.

#### **2.4. Pruebas de degradación de contaminantes emergentes**

Las pruebas de degradación de SMX se llevaron a cabo en un volumen de 250 mL de una solución con 20 mg L<sup>-1</sup> de SMX y una carga de catalizador de 0.5 g L<sup>-1</sup>. Para las pruebas de degradación de TCH 0.05 g del catalizador se dispersaron homogéneamente en 100 mL de una solución de 20 mg L<sup>-1</sup> de TCH. En ambos casos la suspensión se mantuvo en agitación durante 30 min en oscuridad, para asegurar que se alcanzara el equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente, se encendió la fuente de luz, la cual fue en el caso de las pruebas de degradación de SMX un Simulador solar Suntest XLS con una intensidad de 65 W m<sup>-2</sup>, mientras que para las pruebas de degradación de TCH fue una lámpara de Xe de 300 W con una intensidad de mW cm<sup>-2</sup> en un intervalo de  $\lambda$ = 300 – 1100 nm y se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo. Las alícuotas se filtraron usando filtros de celulosa de 0.45  $\mu$ m para remover los sólidos en suspensión. Posteriormente, la concentración de SMX se determinó usando cromatografía de líquidos en fase reversa (HPLC) usando un cromatógrafo Perkin Elmer 200 series con detección UV en  $\lambda$ =270 nm. Se usó una columna C18 Thermo Scientific Hypersil Gold (250 × 4.6 mm) como fase estacionaria y una mezcla de acetonitrilo:agua (60:40) como fase móvil a una tasa de flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. Por otra parte, la concentración de TCH en la solución se determinó mediante un espectrómetro de UV-Vis Hitachi U900H a una  $\lambda$ =357 nm y también mediante

cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en fase reversa usando un cromatógrafo de líquidos Young-Lin YL9100, equipado con una columna Luna C18, 250 mm × 4.6 mm (i.d.) y acoplado a un detector de arreglo de fotodiodos YL9160 en una longitud de onda de detección  $\lambda=357$  nm. Como fase móvil se utilizó una mezcla de agua:acetonitrilo 70:30 (v/v) acidificada con ácido oxálico (10 mM) a un flujo de 1.0 mL min<sup>-1</sup>. El grado de mineralización se determinó mediante mediciones de carbono orgánico total (TOC) usando un analizador Shimadzu TOC-VCSN.

## **2.5. Inmovilización de los catalizadores a evaluar**

Para las pruebas de reducción del CO<sub>2</sub> se llevó a cabo la deposición de los diferentes fotocatalizadores sobre sustratos de vidrio borosilicato, los cuales se sometieron previamente a un tratamiento con HF diluido (5% v/v) y lavados con NaOH 0.1 M para propiciar una mayor adherencia de los catalizadores al sustrato. Se prepararon suspensiones en forma de pasta de los fotocatalizadores usando alcohol isopropílico. Las pastas se depositaron en las superficies de porta muestras por capas sucesivas. Entre capa y capa se llevaron los sustratos a secado a 60°C en estufa y el proceso se repitió hasta obtener un recubrimiento uniforme del material equivalente a aproximadamente 0.250 g de fotocatalizador.

## **2.6. Evaluación de la actividad fotocatalítica en la reducción de CO<sub>2</sub>**

La actividad de los fotocatalizadores en el proceso de reducción del CO<sub>2</sub>, se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fijo en placa plana en fase gaseosa. El reactor se alimentó con una mezcla de gases compuesta por CO<sub>2</sub> (10% v/v) Balance He, la cual se burbujeó a través de un saturador conteniendo agua para obtener una humedad relativa del 50%, con un flujo de 10 mL min<sup>-1</sup>, el flujo de gas fue controlado por medio de un controlador de flujo másico electrónico. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de Xe de 300 W usando un filtro AM1.5, el cual refleja luz en el rango de  $\lambda = 300 - 1100$  nm con una intensidad de 150 mW cm<sup>-2</sup>. El paso de la luz se permitió a través de una ventana de cuarzo de 5 mm de espesor, ubicada en la parte superior del reactor. La temperatura se controló usando un controlador PID electrónico, mientras que los productos de

reacción se determinaron por medio de cromatografía de gases utilizando detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización en flama (FID). Para la etapa de separación cromatográfica se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 8890 con válvula de muestreo de gases automática, conectada a dos columnas capilares diferentes, la primera una HP-Plot molesieve 5A (30m x 0.32mm x 12µm) para separar los gases permanentes como el CO, O<sub>2</sub>, etc., mientras que la segunda correspondió a una GS-Gaspro (30m x 0.32mm) para separar hidrocarburos ligeros C<sub>1</sub> – C<sub>5</sub>. Como gas a carreador se utilizó N<sub>2</sub> a 4.3 mL min<sup>-1</sup> con modo de separación con rampa de 60 – 80 °C a 10°C/min con una duración total del cromatograma de 9.5 min.

## 2.7. Evaluación de las condiciones de operación del proceso

Una vez seleccionado el material con la mejor actividad fotocatalítica con base en el rendimiento de producto principal, se evaluó el desempeño del proceso variando las condiciones de operación (temperatura y flujo másico) y su efecto sobre la reacción (selectividad y rendimiento), usando el sistema reactivo antes descrito de acuerdo con las condiciones descritas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales del experimento.

FACTOR	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO
Temperatura (°C)	80	160
Flujo de alimentación (mL min <sup>-1</sup> )	10	20

## 2.8. Cálculos de tasa de producción, Selectividad y rendimiento cuántico aparente (RCA)

El análisis del desempeño del proceso fotocatalítico en la conversión de CO<sub>2</sub> usando los diferentes catalizadores se llevó a cabo usando los parámetros de tasa de producción, selectividad y rendimiento cuántico aparente (RCA), con el fin de determinar la productividad y la eficiencia en la utilización de la luz durante

el proceso fotocatalítico. Estos parámetros se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$Tasa\ de\ producción\ (\mu mol\ g_{cat}^{-1} h^{-1}) = \frac{\mu mol\ producto\ C}{peso\ catalizador \times tiempo\ de\ reacción} \quad (2.1)$$

$$Selectividad\ C_i(\%) = \frac{moles\ de\ C_i\ en\ producto}{moles\ totales\ de\ productos\ de\ Carbono} \times 100 \quad (2.2)$$

$$RCA(\%) = \frac{N(C_i)(mol\ s^{-1})}{N_{fot}(mol\ s^{-1})} \times 100 \quad (2.3)$$

Donde  $C_i$  indica el compuesto  $i$  en el flujo de productos, moles totales de productos de carbono se refiere a la suma de los productos obtenidos en el producto ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , etc.).  $N(C_i)$  se refiere a la tasa de generación de moléculas del compuesto  $i$  y  $N_{fot}$  se refiere a la tasa de fotones efectiva que llegan a la superficie del catalizador y pueden ser absorbidos por este, el cual se calculó de acuerdo con la metodología reportada por Yuan *et al.* [57] y Tahir *et al.* [58]. Los detalles adicionales pueden ser consultados en el anexo 3.

## 2.9. Métodos computacionales

Con el fin de dilucidar y explicar el mecanismo de transferencia de electrones y, en consecuencia, el tipo de heterounión formada, se llevó a cabo el estudio computacional por medio de la teoría del funcional de densidad, conocido como DFT por sus siglas en inglés. Para este estudio se usó el código CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), el cual está basado en el método de pseudo-potenciales de onda plana compilado en el software de ciencia de materiales Materials Studio®. Se usó PBEsol dentro de la aproximación GGA para describir los efectos de intercambio y correlación, mientras que las



interacciones entre electrones de valencia y núcleos iónicos fueron tratadas bajo el enfoque de pseudopotenciales ultrasuaves. La cuadrícula de muestreo de K-point, se definió como  $5 \times 4 \times 4$  para la zona irreducible de Brillouin con base en el esquema de Monkhorst-Pack. La densidad de malla para el corte de energía se definió como tamaño fino.

La optimización geométrica se llevó a cabo usando el algoritmo BFGS, usando como criterios de convergencia una tolerancia de fuerzas de  $0.03 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ , una tolerancia al error por estrés de  $0.05 \text{ GPa}$  y una energía de  $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ . El modelo de estructura cristalina se definió con base en los resultados previos de difracción de rayos X, en los cuales se determinó que para el caso de  $\text{WO}_3$  la estructura es  $\gamma$ -monoclínica con grupo espacial  $p21/n$  y para el  $\text{ZnS}$ , estructura cúbica con grupo espacial  $F\bar{4}3m$ .

Es bien sabido que los métodos DFT convencionales subestiman el valor de  $E_g$  [59,60], por lo que para obtener una descripción más exacta de la estructura de bandas y el valor de  $E_g$ , se usó adicionalmente el formalismo de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) en el software QuantumATK. Para este caso se usó el funcional TB09 dentro de la aproximación meta-GGA para describir los efectos de correlación e intercambio, mientras que los electrones cercanos al núcleo se trataron utilizando pseudopotenciales implementados en el proyecto pseudodojo, con un set de bases medio. La cuadrícula de muestreo de K-point se definió como  $5 \times 4 \times 4$  para la zona irreducible de Brillouin usando el esquema de Monkhorst-Pack. Para la densidad de malla se usó un corte de energía de 180 Hartree. Finalmente, para simular la geometría de los sistemas de superficie e

interfaz se usó el modelo de slab tomando como base los resultados obtenidos por medio de HRTEM, en los cuales se observa que la interfaz está formada en la mayoría de los casos por el sistema de planos  $\text{WO}_3(002)$  y  $\text{ZnS}(111)$ . En el modelo geométrico se implementó una capa de vacío de 20 Å, para simular la discontinuidad en la dirección normal de los modelos de superficie e interfaz, en la figura 2.1, 2.2 y 2.3 se muestran los modelos utilizados.

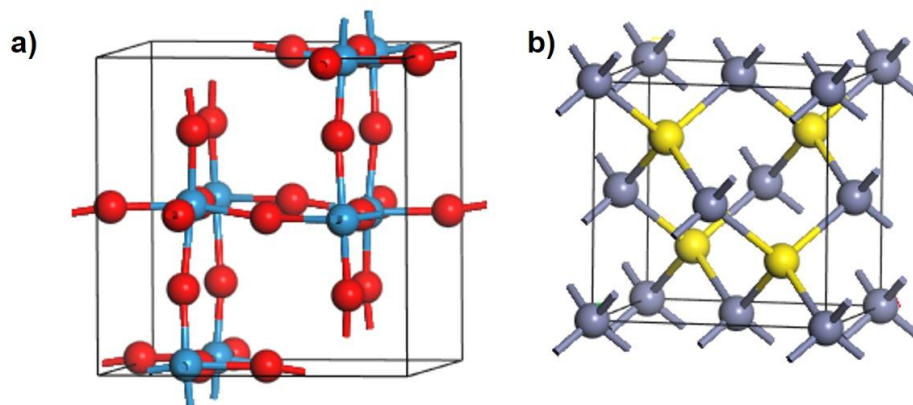


Figura 2.1. Modelos bulk para a)  $\text{WO}_3$  y b)  $\text{ZnS}$ .

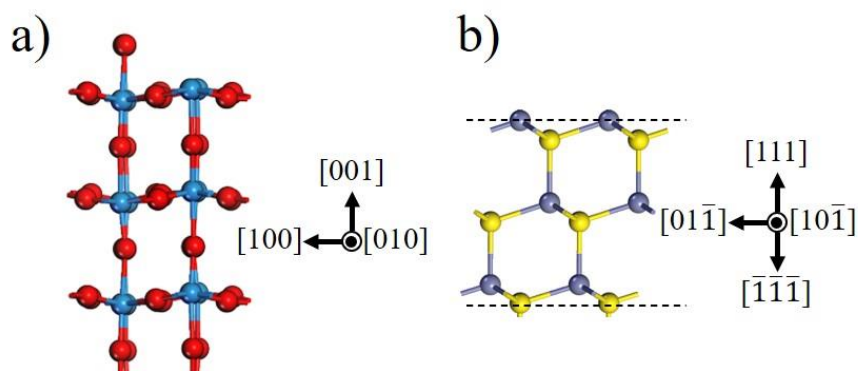


Figura 2.2. Modelos de slab de las superficies a)  $\text{WO}_3(001)$  y b)  $\text{ZnS}(111)$ .

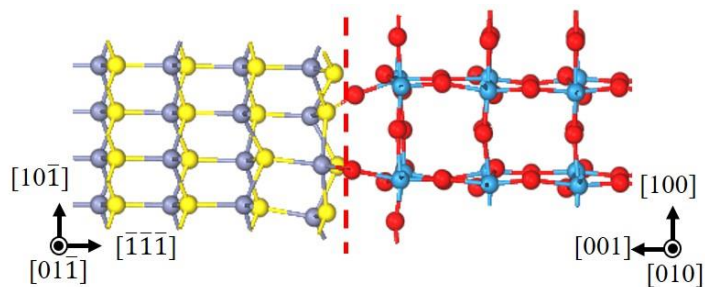


Figura 2.3. Modelo de slab de la interfaz

### 2.10. Disposición de residuos

Los residuos generados durante los experimentos en el presente trabajo se dispusieron de acuerdo con los lineamientos de la secretaría de medio ambiente y seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas UANL. Se usaron los contenedores A para residuos líquidos de síntesis los cuales contenían sales inorgánicas y contenedor E para depositar residuos líquidos orgánicos peligrosos.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Serie de fotocatalizadores $W_{x\%}Z$ ( $x=99, 95, 90$ ) y degradación de SMX

##### 3.1.1. Análisis de la estructura cristalina

En la figura 3.1 se observan los difractogramas correspondientes a cada una de las muestras, donde las señales más intensas en el difractograma para el  $WO_3$  se observaron en las posiciones  $2\theta$ :  $23.15^\circ$ ,  $23.56^\circ$ ,  $24.22^\circ$  y  $34.05^\circ$ , las cuales se indexaron de acuerdo con la ficha PDF JCPDS (043-1035) correspondiente a  $WO_3$  fase  $\gamma$ -monoclínica. Por otra parte, las reflexiones observadas para el ZnS en  $2\theta$ : (111), (220), (311) y (331) fueron indexadas de acuerdo con la ficha PDF correspondiente a la fase cúbica del ZnS [JCPDS (077-2100)]. En los difractogramas obtenidos para los diferentes compositos solo se observaron señales de la fase de óxido de tungsteno, sin embargo, como se observa en la tabla 3.1, hubo una disminución pronunciada en el tamaño de cristalito de acuerdo con la aproximación de Scherrer, pero no se observó desplazamiento en las mismas, lo que sugiere que el  $WO_3$  no sufrió un efecto de dopaje en la red cristalina, sino que el ZnS se depositó sobre la superficie del óxido. Adicionalmente, se observó una notable disminución en la intensidad de la reflexión del plano (002) en  $23.15^\circ$   $2\theta$  correspondiente al  $WO_3$  a medida que la concentración nominal de ZnS se incrementó. Este hecho sugiere la incorporación de ZnS el cual presentó una débil cristalización, que al depositarse sobre la superficie del  $WO_3$  previene la dispersión de rayos X, lo cual pudo ser la

causa de la disminución observada en la intensidad de la señal correspondiente al plano (002) del  $\text{WO}_3$  [45].

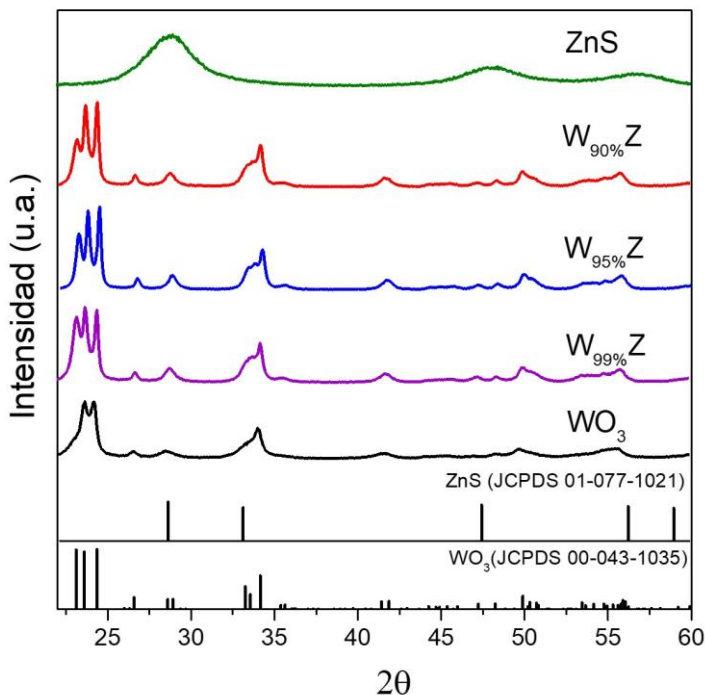


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores sintetizados con 99%, 95% y 90% de  $\text{WO}_3$ .

### 3.1.2. Morfología y distribución elemental

Se llevaron a cabo los análisis por SEM – EDS para estudiar la morfología y la distribución elemental en la superficie de las muestras sintetizadas. En la figura 3.2a se observa que las partículas de  $\text{WO}_3$  presentaron forma de láminas con cierta aglomeración y una distribución de tamaño heterogénea, lo cual se debe al método de síntesis utilizado. Por otra parte, en el composito la morfología del óxido de tungsteno permaneció sin cambios (figura 3.2b). Con respecto al ZnS, este presentó morfología tipo hojuelas como ha sido reportado en trabajos previos figura (3.2c)[29].

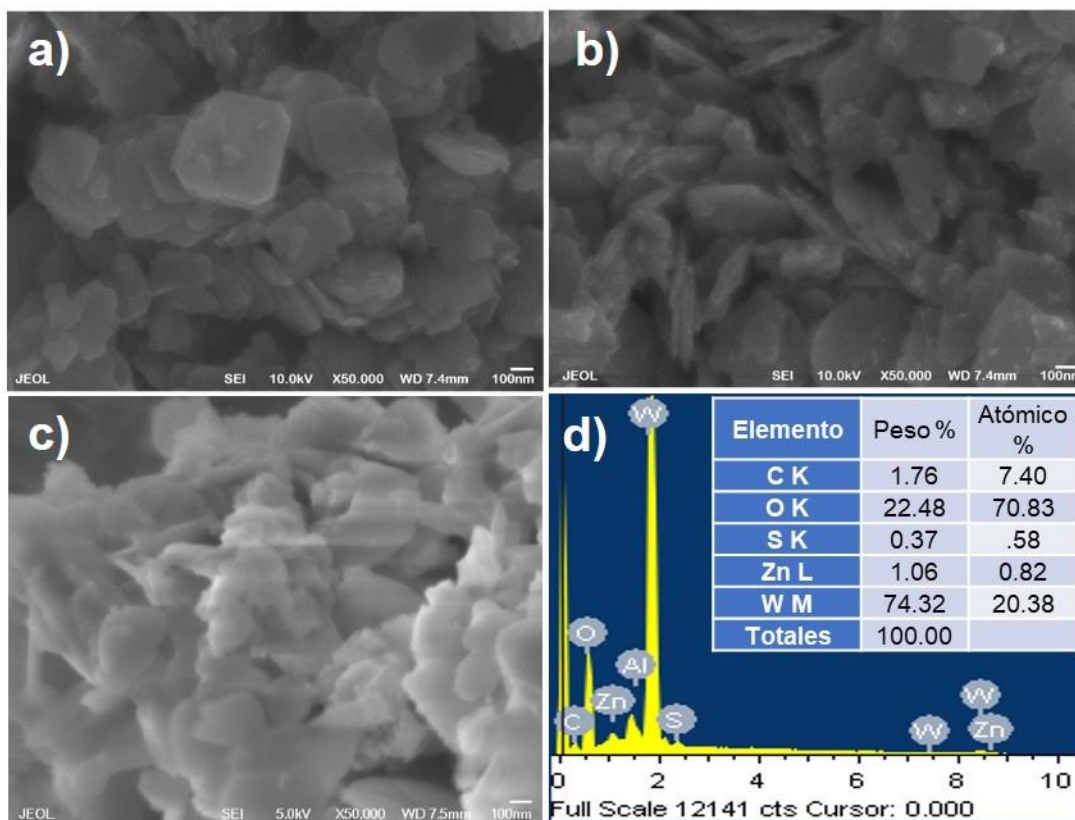


Figure 3.2. Imágenes SEM de a) WO<sub>3</sub>, b) W<sub>95%</sub>Z, c) ZnS y d) distribución elemental EDS de W<sub>95%</sub>Z

En la figura 3.2d se observan las líneas espectrales de acuerdo con EDS para cada uno de los elementos presentes en la superficie del catalizador W<sub>95%</sub>Z, mostrando la presencia de W, O, Zn y S. En la tabla inserta en la figura 3.2d se observan los porcentajes en peso determinados para cada elemento, los cuales fueron cercanos a la relación de peso teórica entre el Zn y el S en el ZnS (Zn:S=2.03) sin embargo, fue la mitad del peso medido por medio de AAS como se observa en la tabla 3.1. No obstante, al realizar el análisis por TEM (Figura 3.3) no se pudo identificar la presencia de la fase de ZnS, por lo que se infirió que

la presencia de ZnS en la superficie se atribuye a un dopaje y no a una heterounión.

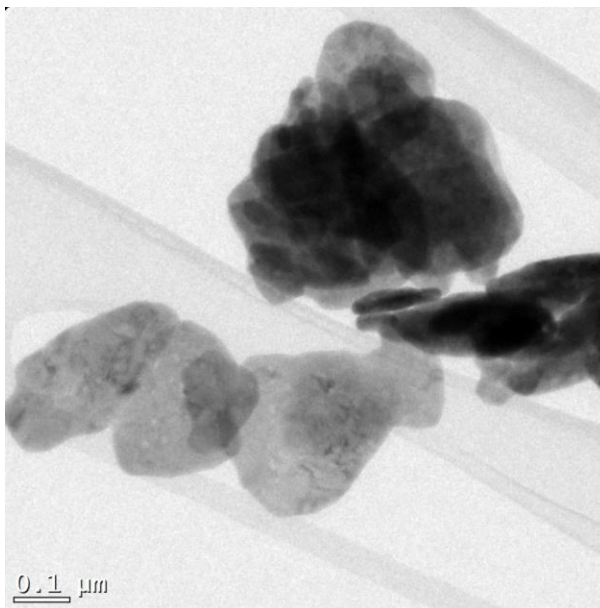


Figura 3.3. Imagen TEM correspondiente al  $W_{95\%}Z$

### 3.1.3. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

En la figura 3.4 se observa el espectro de absorción UV-Vis correspondiente a las diferentes heterouniones y a los materiales individuales. Se puede notar en los espectros correspondientes para el  $WO_3$  y las diferentes heterouniones, que el borde de absorción está ubicado alrededor de 400 – 450 nm el cual se atribuye al valor intrínseco de  $E_g$  para el óxido de tungsteno fase monoclinica (2.6 eV), que se estimó por medio de las gráficas de Tauc (insertos en la figura 3.4). Por otra parte, el ZnS también exhibió un borde de absorción en el rango de 300 – 350 nm debido al valor de su  $E_g$  (3.5 eV), siendo estos valores consistentes con trabajos reportados previamente [45,61].

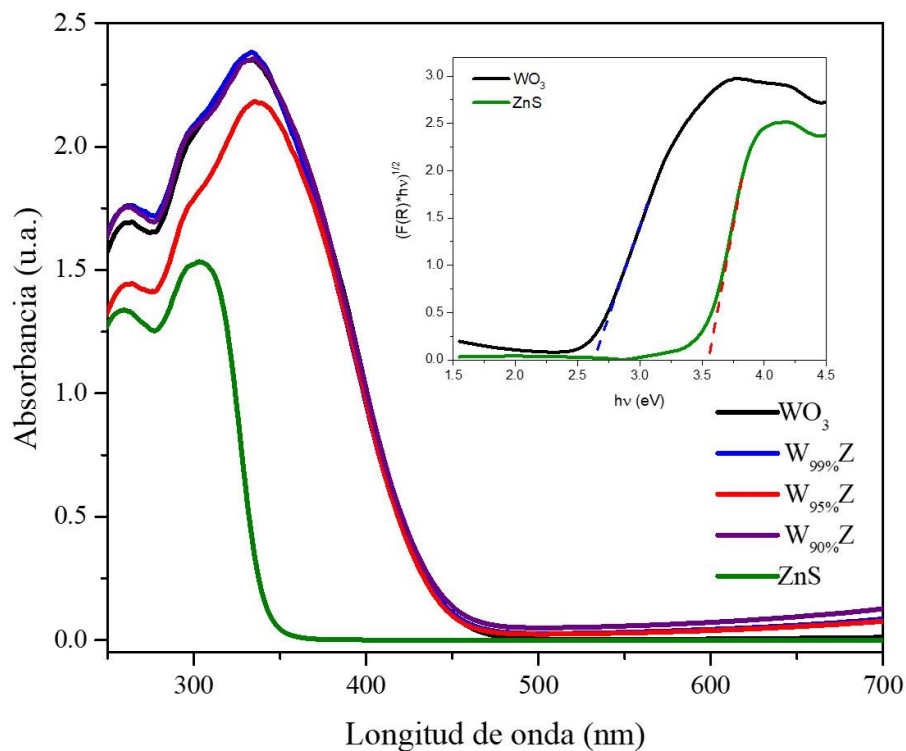


Figura 3.4. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$ ,  $\text{W}_{99\%}\text{Z}$ ,  $\text{W}_{90\%}\text{Z}$ . Inserto: Estimación de  $E_g$  por los gráficos de Tauc.

No se observaron cambios importantes en el valor de  $E_g$  para las heterouniones, lo cual se puede atribuir al bajo porcentaje adicionado de  $\text{ZnS}$  y la alta dispersión. Sin embargo, se observó en la región comprendida entre 200 – 350 nm una ligera disminución en la absorbancia del catalizador  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$  con respecto al  $\text{WO}_3$ , mientras que en el rango entre 550 – 700 nm se presentó un ligero incremento de la absorbancia, que se debe a la interacción entre las partículas de  $\text{ZnS}$  y de  $\text{WO}_3$  [62].



Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	AAS (Zn p%)	Área superficial específica (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamaño promedio de poro (nm)
WO <sub>3</sub>	16.5	2.61		16.34	3.20
W <sub>99%</sub> Z	16.4	2.61	0.89±0.02	16.25	3.44
W <sub>95%</sub> Z	29.5	2.64	2.03±0.42	20.67	3.42
W <sub>90%</sub> Z	27.4	2.62	4.26±0.13	20.78	4.10
ZnS	2.52	3.50		91.18	3.44

#### 3.1.4. Análisis FTIR

Los espectros FTIR de los catalizadores (Figura 3.5) revelaron un comportamiento similar a lo discutido previamente en los resultados de XRD. Los diferentes espectros para los compositos mostraron principalmente bandas características atribuidas al WO<sub>3</sub> y no al ZnS. No obstante, se pudo notar una menor intensidad en las bandas en 810 cm<sup>-1</sup> y 994 cm<sup>-1</sup> correspondientes al modo de estiramiento del enlace W-O-W y al estiramiento W=O en el WO<sub>3</sub> debido al incremento en el %peso del ZnS, lo que puede considerarse como un efecto de apantallamiento. En el espectro del ZnS se pudo observar las bandas características a 1128 cm<sup>-1</sup> atribuida al estiramiento Zn-S y la banda 3440 cm<sup>-1</sup> debida a la vibración por los grupos OH adsorbidos. Este resultado es consistente con los reportes previos que indican una mayor afinidad en los compuestos de tipo sulfuro para la adsorción debido a la mayor presencia de grupos OH comparado con el óxido de tungsteno [63].

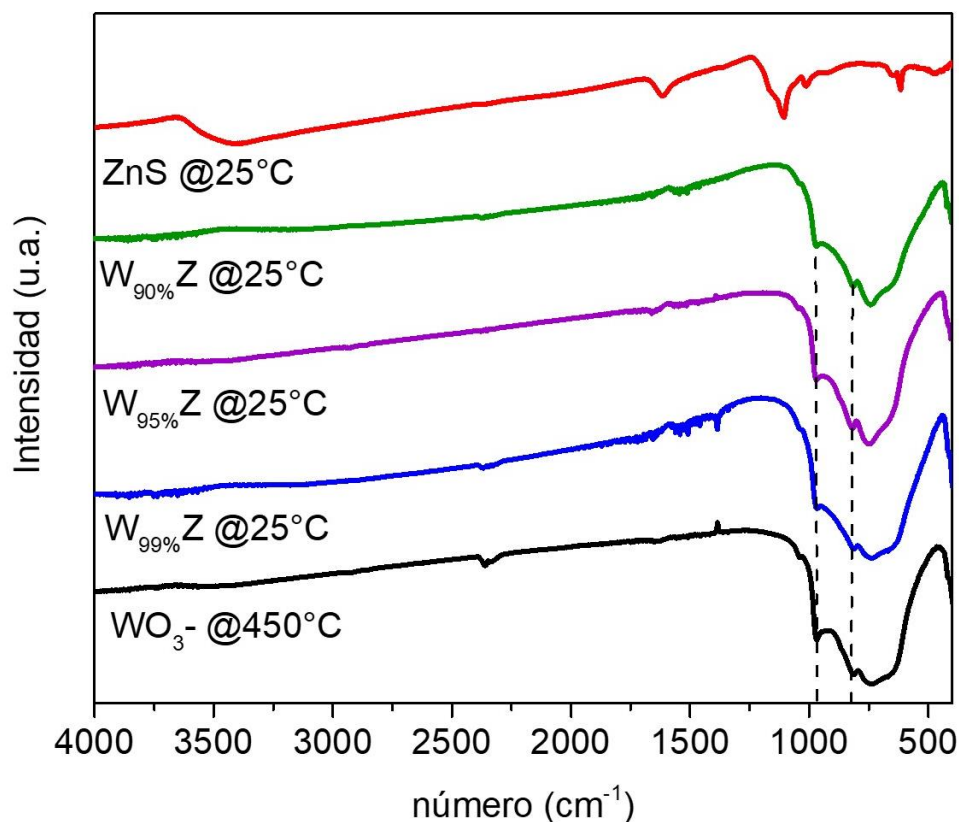


Figura 3.5. Espectros FTIR de las muestras  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{W}_{99\%}\text{Z}$ ,  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$  y  $\text{W}_{90\%}\text{Z}$ .

### 3.1.5. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los composites y de los semiconductores individuales se evaluaron por medio del estudio de isothermas de absorción-desorción, obtenidas por fisisorción de  $\text{N}_2$ . Como se muestra en la figura 3.6 las isothermas de las muestras  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$  exhibieron ciclos de histéresis los cuales pueden revelar datos importantes acerca de la porosidad del material como la forma y la estructura de los poros [64]. Las isothermas para las muestras  $\text{WO}_3$  y  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$  presentaron un comportamiento similar y fueron clasificadas como isothermas tipo IV con histéresis tipo H3 de acuerdo con la IUPAC, lo cual se relaciona comúnmente a absorción entre capas en agregados de materiales con

morfología de poro tipo placa. Lo anterior concuerda con los resultados expuestos en secciones anteriores con respecto a la morfología, donde se observó que los composites y el  $\text{WO}_3$  presentaron morfología tipo láminas agregadas. Con respecto al ZnS, la isoterma presentó comportamiento tipo IV pero en este caso el ciclo de histéresis se clasificó como H2, el cual corresponde a poros con forma de “botella de tinta”, es decir con boca pequeña y un cuerpo grande [65].

El área superficial específica BET se determinó por medio del ajuste de la porción lineal de la parte de la isoterma correspondiente a la adsorción entre 0.05 – 0.3  $p/p_0$ .

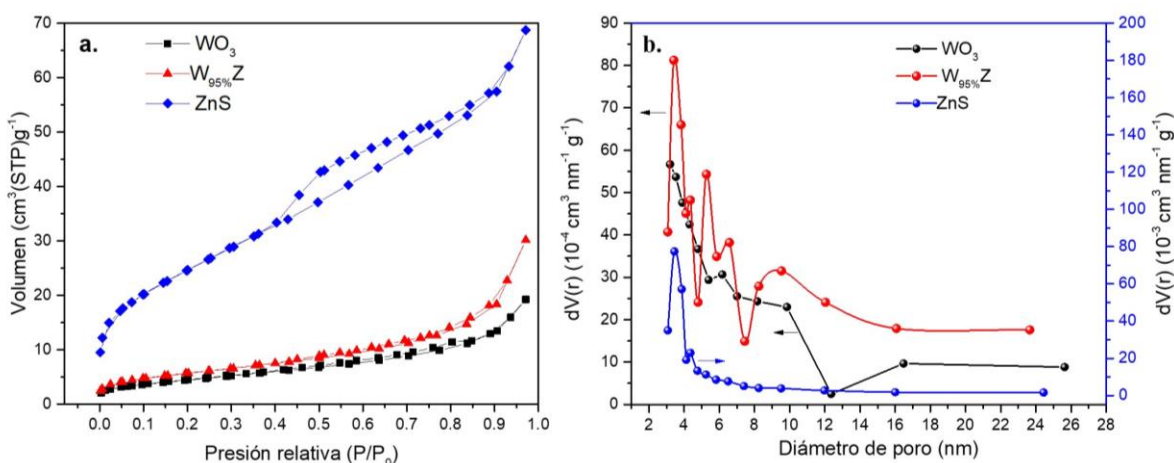


Figure 3.6 a) Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y b) distribución de tamaño de poro para para ZnS,  $\text{WO}_3$  y  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$ .

El resumen de los valores de área BET para cada muestra se presenta en la tabla 3.1, donde se observa que hubo un considerable incremento en el área superficial de cerca del 25% para los composites en relación con el  $\text{WO}_3$ , después de la incorporación del ZnS. Esto se atribuyó al alto valor de área superficial que

mostró el ZnS de  $91.18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y a la alta dispersión de este sobre la superficie del  $\text{WO}_3$ .

#### 3.1.6. Análisis de los espectros de fotoluminiscencia (PL)

Con el fin de dilucidar el efecto de la heterounión en los procesos de recombinación de pares  $e^-/h^+$  se llevó a cabo el análisis de los espectros de fotoluminiscencia para cada una de las muestras. Como se observa en la figura 3.7, el  $\text{WO}_3$  presentó un pico a 485 nm, el cual corresponde al proceso radiante de la transición electrónica a través de la banda de energía prohibida. Posteriormente, se observó que, para los compositos, al incrementar el porcentaje de ZnS la intensidad de este pico disminuyó considerablemente hasta alcanzar un mínimo con el 5% de incorporación de ZnS. Estos resultados indican que la presencia del ZnS en el composito favorece la eficiencia fotocatalítica al disminuir la tasa de recombinación, lo cual es benéfico para el proceso fotocatalítico en general ya que estos portadores de carga que no son consumidos en el proceso de recombinación pueden participar en las reacciones redox correspondientes.

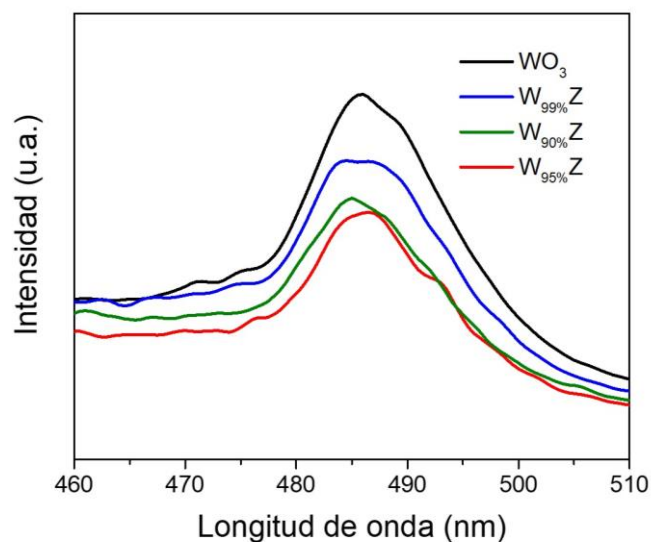


Figure 3.7. Espectros PL de las muestras  $\text{WO}_3$  y  $\text{W}_{99\%}\text{Z}$ ,  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$  y  $\text{W}_{90\%}\text{Z}$ .

### 3.1.7. Pruebas de degradación de SMX

En la figura 3.8a presenta el cambio en la concentración de SMX debida a la degradación fotocatalítica usando los diferentes catalizadores y como prueba control se muestra la degradación por simple efecto de la luz. Se observó que luego de ser sometido a 300 kJ de energía acumulada el SMX sufrió una ligera descomposición de apenas 10%, y cuando se usaron los catalizadores individuales se alcanzó una degradación máxima alrededor de 50% lo cual puede ser atribuido a la alta tasa de recombinación que presentan estos dos semiconductores de manera individual. Sin embargo, se observa que al usar el catalizador  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$  se alcanzó la degradación completa del contaminante, lo cual se debe al efecto producido por la incorporación del ZnS en la superficie del  $\text{WO}_3$ , como se observó en el análisis por PL (ver sección 3.1.6), reduciendo la tasa de recombinación en este último, mejorando así su desempeño fotocatalítico. No obstante, como se observa en la figura 3.8b a medida que el pico principal que

es el referido a SMX fue disminuyendo otros picos cromatográficos fueron surgiendo a tiempos menores de retención, los cuales se atribuyen a subproductos de degradación. Adicionalmente al examinar el grado de mineralización se observó una nula disminución en el carbono orgánico total lo que indica que a pesar de que se ve una mejora significativa en la degradación del compuesto SMX, el catalizador no resultó ser adecuado. Esto puede deberse a que no se formó una heterounión entre los semiconductores por lo cual se procedió a preparar una nueva serie de compositos con composición mayoritaria de ZnS (5, 10 y 20% de  $\text{WO}_3$ )

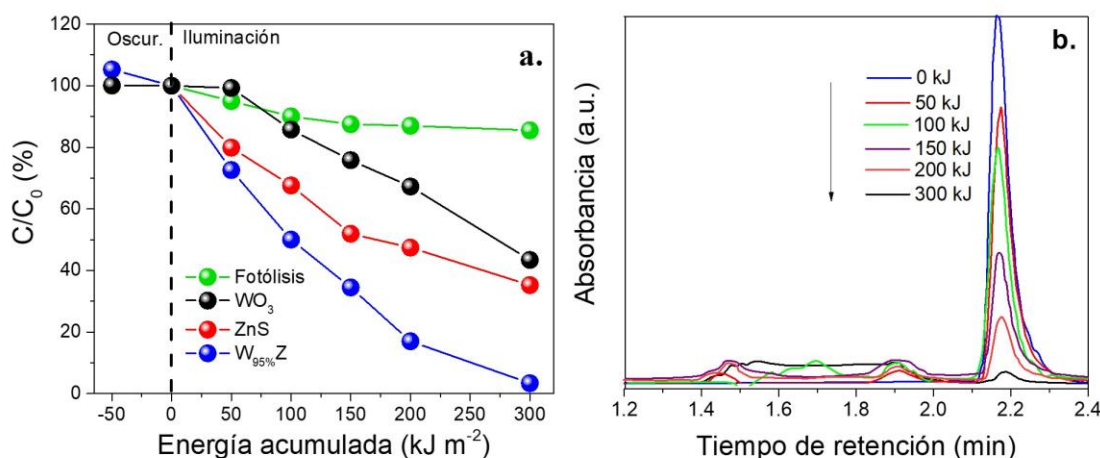


Figure 3.8. a. Curvas de degradación de SMX bajo radiación solar simulada con los diferentes catalizadores y b. cromatogramas típicos obtenidos durante la degradación de SMX usando el catalizador  $\text{W}_{95\%}\text{Z}$ .

### 3.2. Serie de catalizadores $W_x\%Z$ ( $x=5, 10, 20$ ) y degradación de TCH

#### 3.2.1. Análisis de la estructura cristalina

En la figura 3.9 se observan los patrones de difracción de las muestras heterouniones  $W_x\%Z$  ( $x=5, 10, 20$ ), así como los del  $WO_3$  y el  $ZnS$  como referencias. En el patrón de difracción correspondiente al  $ZnS$  se observaron reflexiones intensas en las posiciones  $2\theta$   $28.5^\circ$ ,  $47.4^\circ$  y  $56.3^\circ$ , las cuales se indexaron de acuerdo con la ficha JCPDS-077-1021 del  $ZnS$  fase cúbica, mientras que para el caso del  $WO_3$  se observaron las reflexiones características de la fase monoclinica de acuerdo con la ficha JCPDS-043-1035.

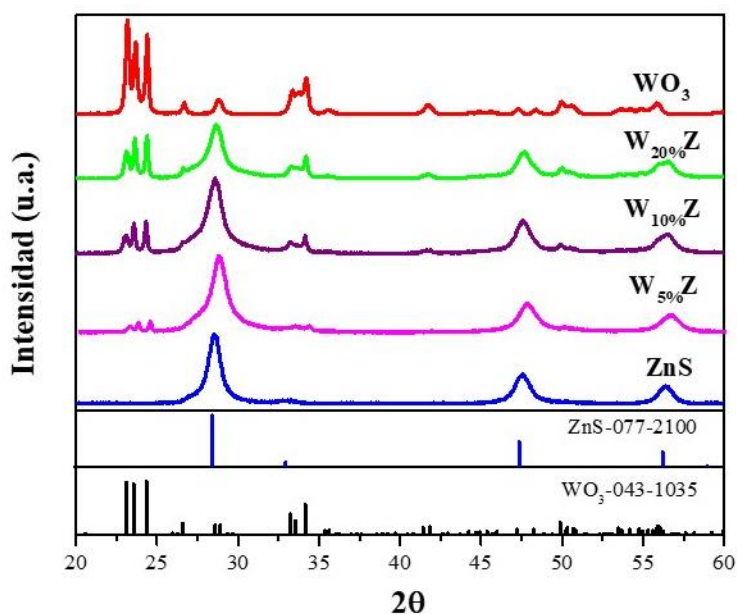


Figura 3.9. Patrones de difracción de los catalizadores  $W_{5\%}Z$ ,  $W_{10\%}Z$ ,  $W_{20\%}Z$ ,  $WO_3$  y  $ZnS$ .

Por otra parte, los difractogramas de las heterouniones mostraron señales correspondientes al  $ZnS$  fase cúbica como las principales reflexiones características, sin embargo, se observaron reflexiones adicionales en  $23.1^\circ$ ,

23.6°, 24.4°, 33.3° y 34.4° que se incrementaron a medida que la cantidad de  $\text{WO}_3$  se aumentaba en el catalizador. No se observaron señales adicionales lo cual sugiere que no hubo fases adicionales presentes en los composites o éstas se encuentran en proporciones indetectables.

### 3.2.2. Análisis morfológico y microestructural

La imagen SEM de la figura 3.10a reveló morfología tipo láminas para las partículas de  $\text{WO}_3$ , con una distribución de tamaño heterogénea de entre 76 – 320 nm. En el caso del ZnS en la figura 3.10b se observa que éste mostró partículas de tamaño nanométrico con forma irregular y altamente aglomeradas, mientras que el catalizador acoplado  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$  (figura 3.10c) presentó una morfología similar a la del ZnS pero con una mejor dispersión, sin embargo, no se observaron partículas con la morfología del  $\text{WO}_3$ , lo que sugiere que este quedó totalmente rodeado por las partículas nanométricas de ZnS, lo cual se analiza más adelante con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido acoplado a campo oscuro anular de alto ángulo conocido por sus siglas en inglés (HAADF-STEM).



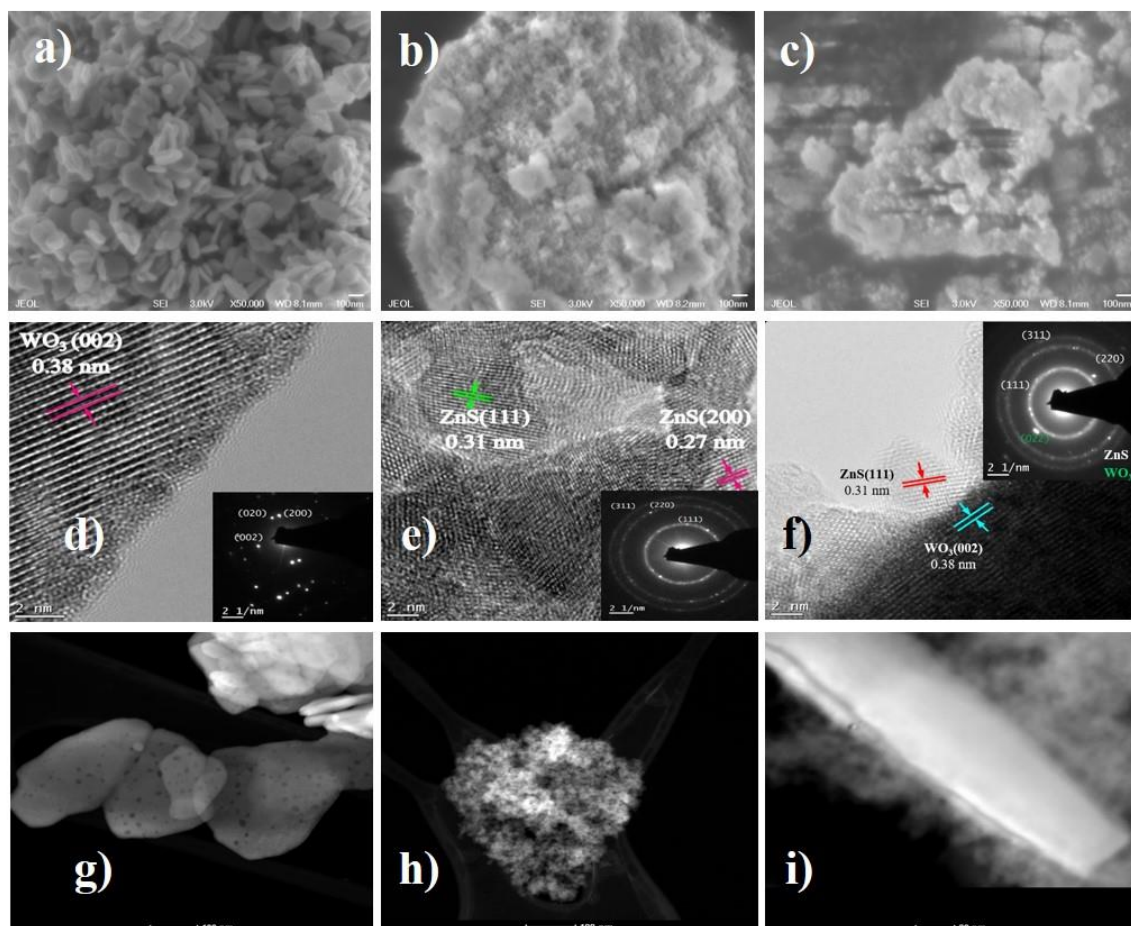


Figura 3.10. Imágenes FE-SEM correspondientes a los catalizadores a)  $\text{WO}_3$ , b)  $\text{ZnS}$  y c)  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$ , imágenes HRTEM para d)  $\text{WO}_3$ , e)  $\text{ZnS}$  y f)  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$  con el patrón SAED correspondiente, e imágenes HAADF de g)  $\text{WO}_3$ , h)  $\text{ZnS}$  y i)  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$ .

Para confirmar la formación de la heterounión entre el  $\text{WO}_3$  y el  $\text{ZnS}$  se llevó a cabo el análisis por medio de TEM de alta resolución (HRTEM). En la figura 3.10d-f se muestran las micrografías de alta resolución correspondientes a los semiconductores individuales y el compuesto con el 5%. En la figura 3.10d se pueden distinguir claramente las líneas correspondientes a los planos cristalinos del  $\text{WO}_3$  con una distancia interplanar de 0.38 nm, la cual corresponde de acuerdo con la ficha PDF al plano (002) de la fase monoclinica. En la misma

figura 3.10d se puede observar el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED), el cual sugiere que el óxido de tungsteno sintetizado presenta una alta cristalinidad y es de tipo monocristal indexado de acuerdo con la ficha PDF de la fase monoclinica, lo cual concuerda con los resultados observados en el análisis por XRD. En el caso del ZnS el SAED en la figura 3.10e sugiere que este es de tipo policristalino, donde las distancias interplanar de 0.31 y 0.27 corresponden a los planos (111) y (200) de la fase cúbica centrada en las caras del ZnS.

En la figura 3.10f se observa una imagen típica para el compuesto  $W_{5\%}Z$  el cual exhibió el mejor rendimiento fotocatalítico como se mostrará en secciones posteriores. En la figura 3.10f y 3.10i se observan la imagen HRTEM y HAADF correspondientes al compuesto, en las cuales se puede apreciar cómo se mencionó anteriormente, que los aglomerados de ZnS rodean las láminas de  $WO_3$  formando la heterounión con una interfaz de alta calidad. La interfaz que se forma entre los dos semiconductores está compuesta por el sistema de planos (002) y (111) correspondientes al  $WO_3$  monoclinico y el ZnS fase cúbica en concordancia con los resultados previos; este mismo par de planos se identificó en diferentes imágenes las cuales se encontrarán en el anexo 1.

Para analizar más a profundidad la morfología de los materiales descritos, se estudiaron las imágenes obtenidas por HAADF-STEM. Con respecto al  $WO_3$  se observó en la figura 3.10g la morfología tipo láminas con espesor nanométrico por debajo de los 100 nm, adicionalmente, se observaron puntos oscuros en la superficie de las láminas, lo cual se atribuyó a porosidad en el material. En la

figura 3.10h se muestra el ZnS como partículas similares a nanoesferas con alta aglomeración. Con base en las imágenes obtenidas se midió el tamaño promedio de partícula, que después de hacer el análisis estadístico (figura 3.11), resultó ser  $5.01 \pm 0.06$  y  $306.35 \pm 2.80$  nm para el ZnS y el  $\text{WO}_3$  respectivamente.

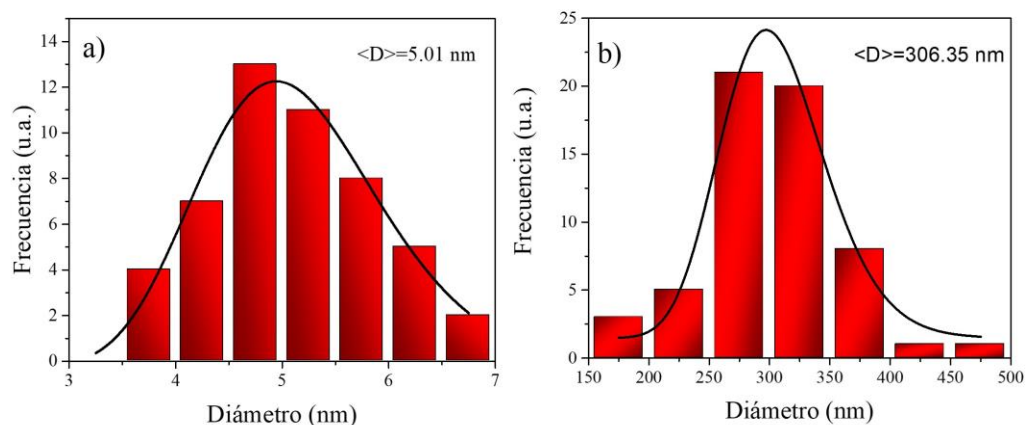


Figura 3.11. Histograma de la distribución de tamaño de partícula para a) ZnS y b)  $\text{WO}_3$

### 3.2.3. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los materiales se evaluaron por medio de la medición de las isothermas de adsorción – desorción de  $N_2$ . En la figura 3.12a se observa la isoterma de adsorción para el  $WO_3$  la cual puede ser clasificada como una isoterma tipo II, característica de materiales no porosos o macroporosos de acuerdo con la IUPAC [66]. Esta característica se puede relacionar con la morfología que presentan las partículas de  $WO_3$ , sugiriendo que la adsorción solamente ocurre entre capas del adsorbato utilizado (i.e.  $N_2$ ). En la misma figura 3.12a se observan las isothermas correspondientes al  $ZnS$  y a los diferentes compositos  $W_x\%Z$ , las cuales fueron clasificadas como isothermas tipo IV características de materiales mesoporosos. Estas últimas presentaron un ciclo de histéresis tipo H2 que se atribuye a poros con forma de “botella de tinta” [64].

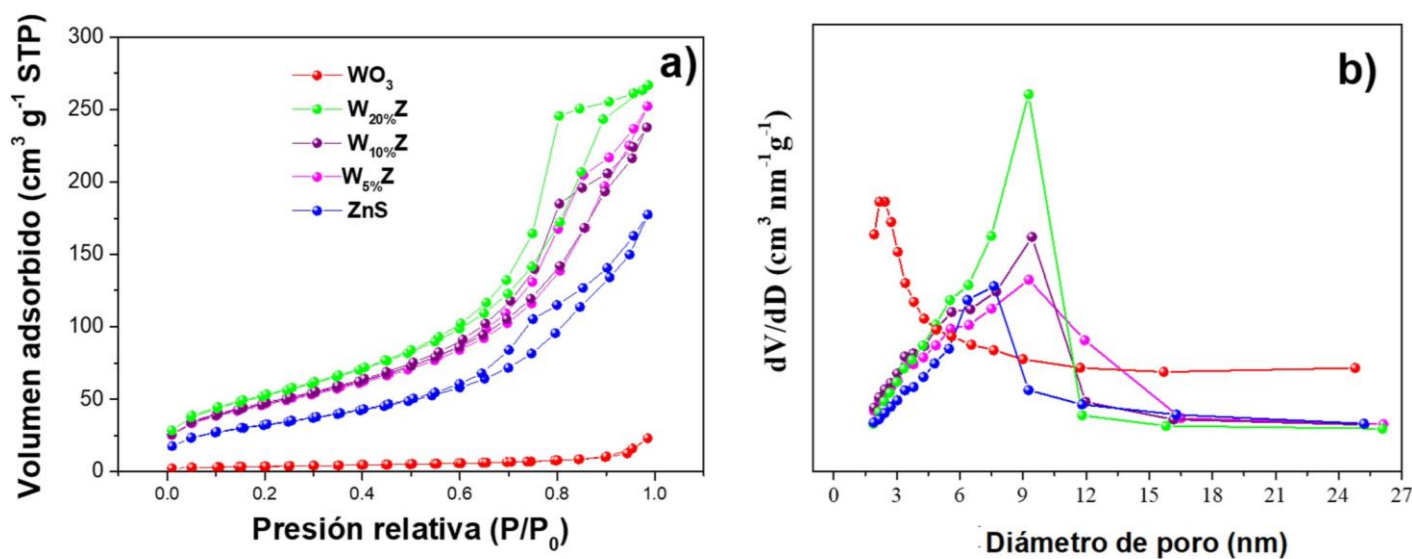


Figura 3.12. a) Isothermas de adsorción – desorción de  $N_2$  y b) distribución de tamaño de poro para los catalizadores:  $W_{5\%}Z$ ,  $W_{10\%}Z$ ,  $W_{20\%}Z$ ,  $WO_3$  y  $ZnS$ .

La figura 3.12b muestra las distribuciones de tamaño de poro para cada uno de los materiales sintetizados, entre los que cabe resaltar el ZnS y los composites, los cuales presentaron una estrecha distribución de tamaños en el rango de 3 – 12 nm lo cual concuerda con el análisis por FE-SEM, en el cual se observó que la distribución de las partículas de ZnS permanece prácticamente igual una vez se forma la heterounión con el WO<sub>3</sub>, por lo que se puede inferir que los tamaños de poro deben, a su vez, permanecer constantes. Sin embargo, el área superficial específica y el tamaño de poro promedio (Tabla 3.2) calculados por los métodos BET y BJH respectivamente, indicaron que el WO<sub>3</sub> tuvo un efecto bastante significativo en las propiedades texturales. Las áreas superficiales específicas de los fotocatalizadores acoplados incrementaron sustancialmente con el aumento en la concentración de WO<sub>3</sub>, hasta alcanzar un máximo de 192.47 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> comparado con el ZnS individual (115.81 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), lo cual se atribuyó a la interacción entre los dos semiconductores y a una mejor distribución de las partículas de ZnS debida a la deposición sobre las láminas de WO<sub>3</sub>. Otro parámetro importante de las propiedades texturales en el campo de la fotocatálisis heterogénea es el volumen de poro, ya que es bien sabido que un alto contenido de volumen de poros, es deseable para favorecer la penetración de los reactivos y la luz además de mejorar la movilidad de los portadores de carga al interior del fotocatalizador [67].

En la tabla 3.2 se puede observar que los materiales que mostraron el mayor volumen de poro fueron los composites, lo cual pudo contribuir al buen

desempeño de estos últimos durante las pruebas fotocatalíticas y fotoelectroquímicas que serán presentados en las secciones subsecuentes.

#### 3.2.4. Análisis por XPS

La composición elemental y los estados químicos de la superficie del  $W_{5\%}Z$  se estudiaron por medio de análisis XPS. En la figura 3.13a, el espectro mostró la presencia de Zn, S, O y W en la muestra con una señal adicional atribuida al C 1s, el cual se relaciona con contaminación propia durante la medición por hidrocarburos. No se identificaron elementos adicionales en la muestra lo cual confirma la pureza de la muestra. Para identificar de manera más clara los estados químicos de cada uno de los elementos, se analizaron los picos de cada elemento, en las figuras 3.13b-e se muestra la deconvolución de cada una de las señales características de los elementos: W 4f, Zn 2p, O 1s y S 2p. En la figura 3.13b los dos picos que se observan en 35.18 y 37.18 eV se asignan al W 4f<sub>5/2</sub> y W 4f<sub>7/2</sub> del estado de valencia 6+, que es característico del W en el óxido de tungsteno. Los dos picos en la figura 3.13c aproximadamente en 1021.58 y 1044.68 eV corresponden a Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>5/2</sub> del Zn<sup>2+</sup> [28,68]. Por otro lado, el pico en 531.75 eV en la figura 3.13d se atribuyó a O 1s, el cual ha sido reportado en la literatura como oxígeno adsorbido en la superficie y el pico altamente simétrico en 161.69 eV de la figura 3.13e se asignó a las especies S 2p del estado de oxidación S<sup>2-</sup> en el ZnS, lo cual es consistente con lo reportado previamente en la literatura reportada previamente [59].

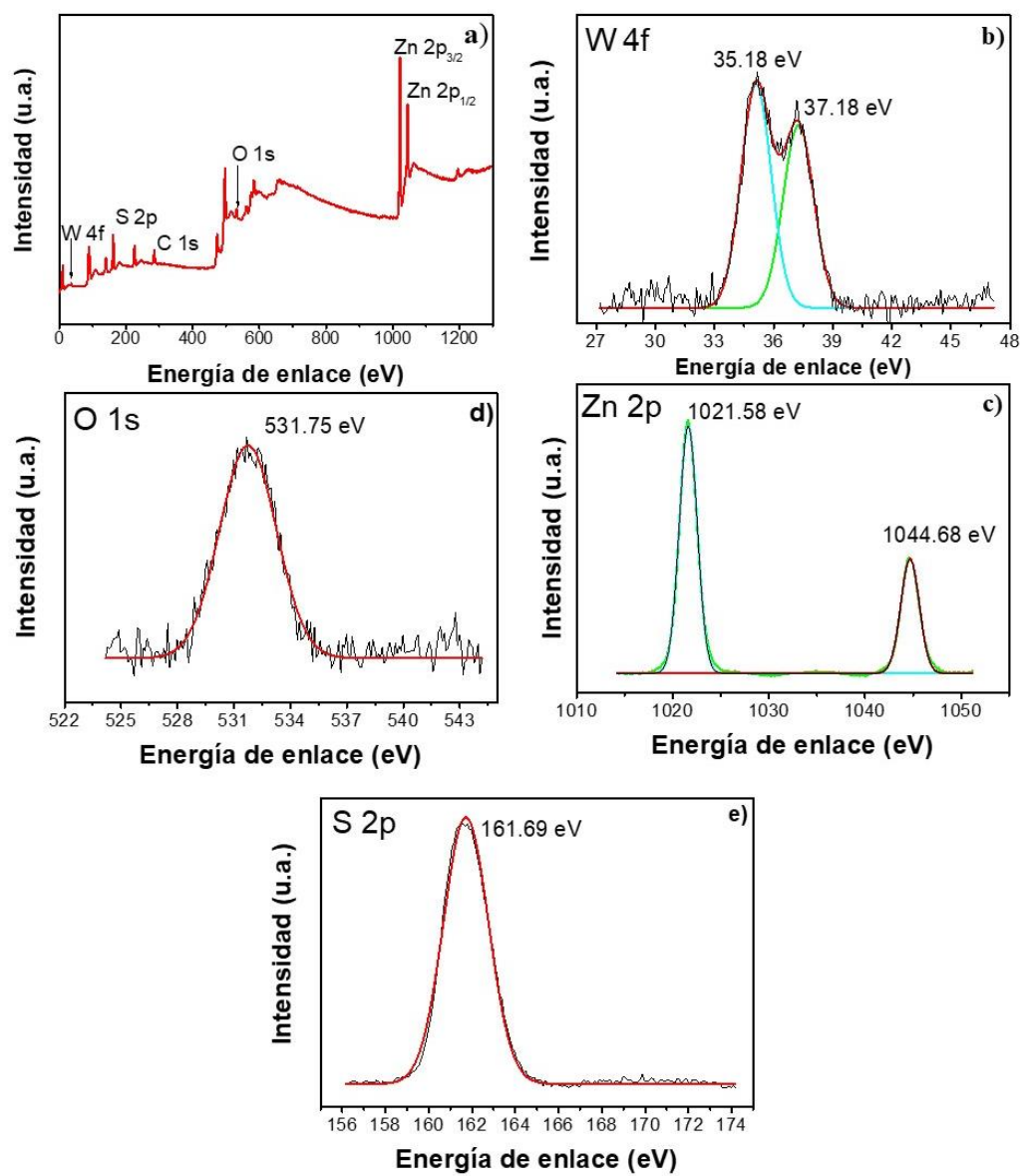


Figura 3.13. Espectros XPS de la heterounión  $W_{5\%}Z$ : diferentes regiones a) Survey, b) W 4f, c) Zn 2p, d) O 1s y e) S 2p

### 3.2.5. Espectro de UV-Vis con reflectancia difusa (DRS)

Un parámetro muy importante en aplicaciones fotocatalíticas, es la capacidad para la absorción de la luz que tiene el fotocatalizador, por lo tanto, con el fin de evaluar esta propiedad óptica de las muestras se llevó a cabo el análisis por medio de espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (DRS UV-Vis). En la figura 3.14a se observa el espectro correspondiente a cada una de las muestras de los compositos y la de los semiconductores individuales como referencia. Se pudo observar un corrimiento hacia el rojo a medida que se incrementó la concentración de  $WO_3$  en la heterounión, lo cual indicó que la formación de la heterounión provocó una mejor absorción del material en la región visible. Como se discutirá más adelante con los cálculos DFT, cuando se forma la heteroestructura entre los dos semiconductores, la interacción electrónica a través de la interfaz es muy fuerte lo que también beneficia la actividad fotocatalítica.



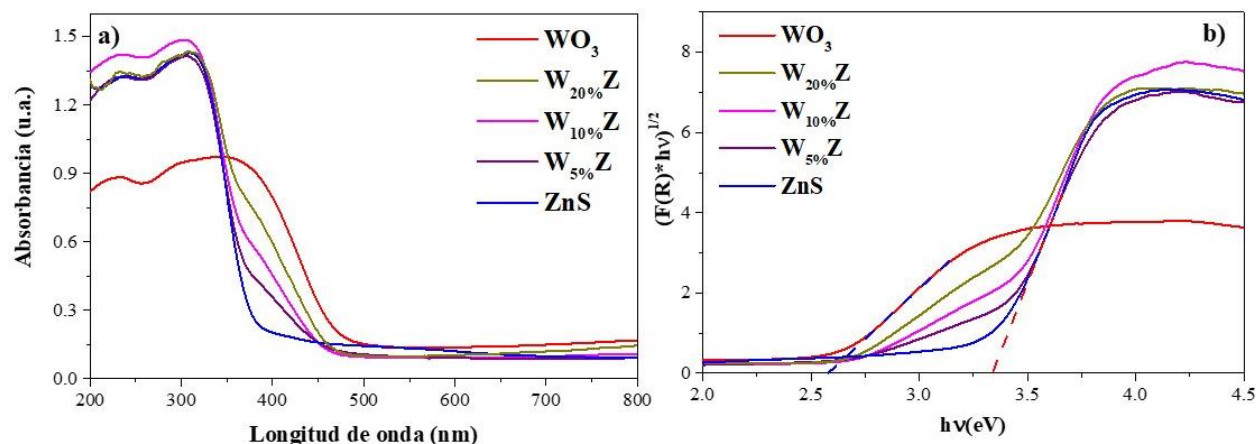


Figura 3.14. a) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis y b) gráficos Tauc de los catalizadores WO<sub>3</sub>, W<sub>20%</sub>Z, W<sub>10%</sub>Z, W<sub>5%</sub>Z y ZnS

Para determinar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se usó la función de Kubelka-Munk (ecuación 3.1) para construir los gráficos de Tauc los cuales se muestran en la figura 3.14b.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.1)$$

Donde  $F(R)$  es la función de Kubelka-Munk,  $R$  es la reflectancia difusa obtenida del espectro. Se estimaron los valores de  $E_g$  para cada material siendo 2.61 eV y 3.55 eV para WO<sub>3</sub> y ZnS respectivamente, mientras que para las heterouniones los valores fueron 3.31, 3.28 y 3.18 para W<sub>5%</sub>Z, W<sub>10%</sub>Z and W<sub>20%</sub>Z, respectivamente. Como se observa en la figura 3.14b, la pendiente de cada curva va aumentando hasta hacerse cada vez más similar a la del WO<sub>3</sub> conforme la concentración de este último aumenta, lo cual muestra la interacción entre el WO<sub>3</sub> y el ZnS y la posibilidad de modular la  $E_g$  de la heterounión por la adición de uno de los semiconductores.

Tabla 3.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales preparados

Catalizador	$E_g$ (eV)	Área superficial específica (BET) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Tamaño promedio de poro (nm)	Volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Constante de tasa de reacción $k_{TCH}$ ( $10^{-2} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
ZnS	3.35	115.81	8.60	0.274	1.74	0.982
W <sub>5%</sub> Z	3.31	167.45	8.46	0.390	5.13	0.968
W <sub>10%</sub> Z	3.28	171.17	7.74	0.367	2.91	0.976
W <sub>20%</sub> Z	3.18	192.47	7.40	0.413	1.36	0.986
WO <sub>3</sub>	2.61	12.68	-	0.036	0.0960	0.987

### 3.2.6. Pruebas de degradación de TCH

La figura 3.15a muestra las curvas de degradación de TCH usando los diferentes fotocatalizadores en función del tiempo, en las cuales se observa una sustancial mejora con el catalizador W<sub>5%</sub>Z comparado con los semiconductores individuales, seguido muy de cerca por los catalizadores W<sub>10%</sub>Z y W<sub>20%</sub>Z. En la figura 3.15b se observan los espectros UV-Vis de las soluciones a diferentes tiempos, durante la degradación usando el catalizador W<sub>5%</sub>Z. Se pueden distinguir dos bandas diferentes en los espectros de la TCH: la primera a 275 nm corresponde al sistema  $\beta$ -tricarboníl del anillo aromático A, la segunda banda a 360 nm pertenece al sistema  $\pi$ -electrónico en los anillos B, C y D. Después de 30 min de degradación, la banda que corresponde al sistema BCD desapareció completamente, lo cual se atribuyó al rompimiento de este sistema vía ruptura de enlaces en los grupos fenólicos conectados al anillo aromático B [69]. Luego de 60 min de degradación, la banda atribuida al anillo A se redujo significativamente,

lo cual podría indicar que la degradación de TCH se llevó a cabo por medio de reacciones de apertura de anillos, para formar moléculas más simples, las cuales pueden ser oxidadas a subproductos no tóxicos como ácidos carboxílicos o alcoholes [15,70,71].

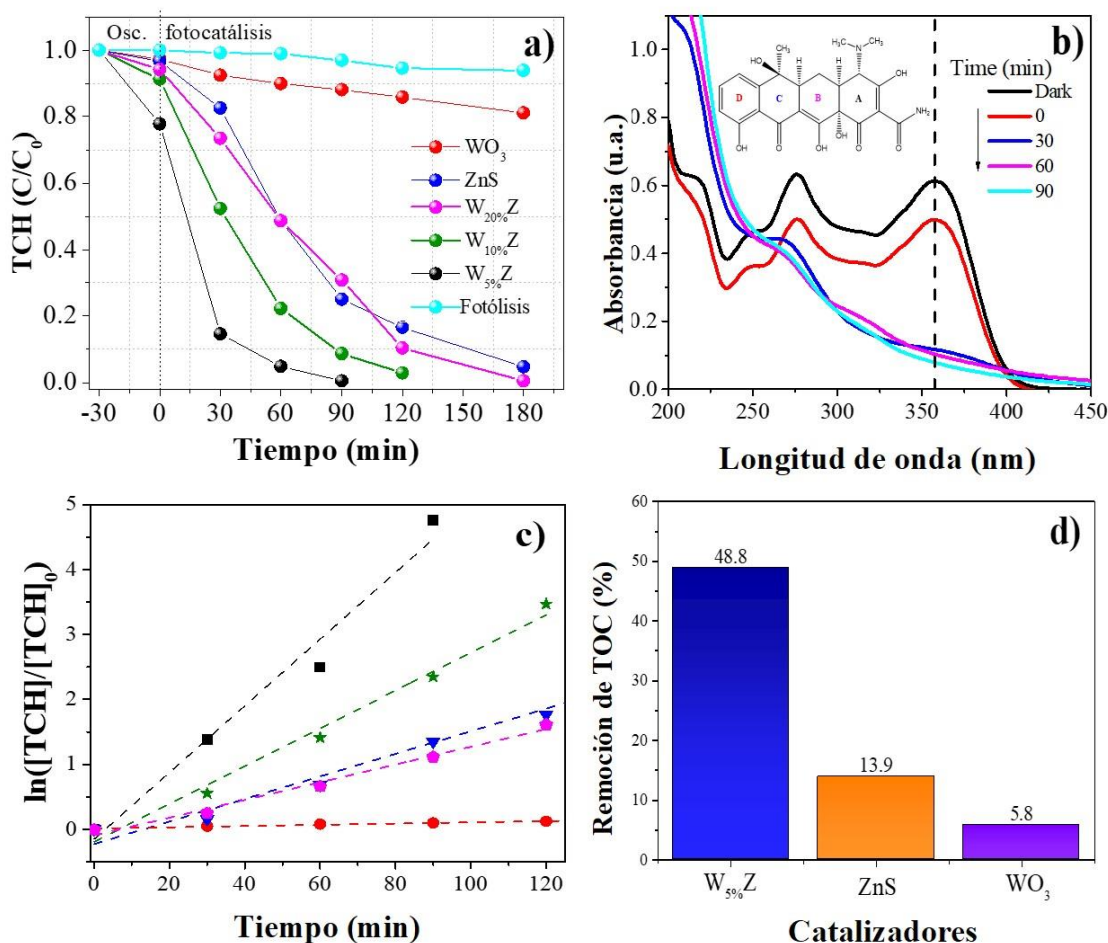


Figura 3.15. a) Curvas de degradación de TCH usando los diferentes catalizadores bajo luz UV-Vis b) Espectro UV-Vis de las soluciones de TCH como a diferentes tiempos durante el proceso fotocatalítico usando el catalizador W<sub>5%</sub>Z, c) Curvas de ajuste lineal para: ● WO<sub>3</sub>, ■ W<sub>5%</sub>Z, ★ W<sub>10%</sub>Z, ◆ W<sub>20%</sub>Z y ▼ ZnS y d) comparación de la eficiencia en el abatimiento de carbono orgánico total (TOC) a 120 min de reacción usando WO<sub>3</sub>, W<sub>5%</sub>Z, y ZnS.

Las diferencias en la eficiencia fotocatalítica se pueden explicar mejor por medio del análisis de la constante de velocidad aparente. En fotocatálisis heterogénea la cinética de degradación puede ser descrita por el modelo de Langmuir-Hinshelwood. La expresión cinética está dada por la ecuación 3.2:

$$r = -\frac{d[TCH]}{dt} = \frac{kK[TCH]}{1+K[TCH]} \quad (3.2)$$

Donde  $r$  es la tasa de reacción,  $[TCH]$  es la concentración de TCH en el tiempo  $t$ , los parámetros  $k$  y  $K$  son la constante de tasa de reacción y la constante de equilibrio para la adsorción sobre la superficie del catalizador, respectivamente. Cuando la concentración del contaminante es en el orden de los  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $K[TCH] \gg 1$ , entonces la ecuación 3.2 se puede reducir a la siguiente expresión:

$$r = -\frac{d[TCH]}{dt} = kK[TCH] \quad (3.3)$$

La forma integrada de la ecuación 3.3 corresponde al modelo de pseudo primer orden (ecuación 3.4), donde  $kK$  es igual a  $k_{app}$ .

$$-\ln \frac{[TCH]}{[TCH]_0} = k_{app}t \quad (3.4)$$

Los valores de  $k_{app}$  para las diferentes pruebas de degradación se estimaron mediante ajuste lineal (figura 3.15c). En todos los casos, los coeficientes de correlación  $R^2$  fueron  $>0.95$  (valores resumidos en la tabla 3.2). De acuerdo con el análisis cinético la tasa de degradación usando la heterounión  $W_{5\%}Z$  fue 50 y 3 veces mayor que la obtenida al usar  $WO_3$  y  $ZnS$ , respectivamente, lo cual

sugiere que el contacto interfacial en esta heterounión resultó en la eficiente separación de los pares electrón-hueco para incrementar la densidad de portadores de carga que participaron en las reacciones; por lo tanto condujo a un incremento en la tasa de reacción [72].

No obstante, un incremento adicional de la relación de  $\text{WO}_3$  (10 y 20 %) causó una disminución de la tasa de reacción, posiblemente debido a la excesiva cantidad de  $\text{WO}_3$  el cual es menos activo que el ZnS, o también se pudo deber a un contacto interfacial menos eficiente. Por lo tanto, los subsecuentes estudios se realizaron solo con el composito con 5% de contenido [73–75]. Durante las pruebas de degradación se llevaron a cabo mediciones del carbono orgánico total (TOC) usando  $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$  y ZnS para evaluar la eficiencia en la mineralización del composito en comparación con los fotocatalizadores individuales. En la Figura 3.15d se observa que hubo una marcada diferencia entre la eficiencia para el abatimiento de TOC usando el composito, comparado con los semiconductores individuales (~6% con  $\text{WO}_3$  y ~14% con ZnS), mostrando casi 50% de mineralización del antibiótico después de 120 min cuando se usó  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$ , lo cual indicó que no solo es eficiente para degradar el compuesto inicial, sino que se logra obtener un efluente con una carga orgánica mucho menor.

Es bien sabido que el ZnS es un calcogenuro caracterizado por su baja estabilidad contra la corrosión química y fotoquímica. Con el fin de evaluar la estabilidad de la heterounión  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$  durante la degradación fotocatalítica de TCH, se analizaron los patrones de XRD del catalizador antes y después de ser usado en reacción y se realizó la prueba de reuso durante 4 ciclos continuos. En la figura

3.16a es evidente que el catalizador no sufre prácticamente ningún cambio apreciable una vez este es usado en la degradación, ya que las señales en el patrón de difracción correspondientes al  $\text{WO}_3$  y  $\text{ZnS}$  se siguen observando aun después de ser usado, solo con una ligera reducción en la intensidad. Adicionalmente, en la Figura 3.16b se observa que la pérdida de actividad fotocatalítica del  $\text{ZnS}$  fue de alrededor de 10% después de 4 ciclos, sin embargo, el composito  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$  se mantuvo casi sin cambios después de los ciclos de degradación, lo cual implica que la incorporación de  $\text{WO}_3$  mejora sustancialmente la estabilidad del  $\text{ZnS}$  en la heterounión evitando la autooxidación.

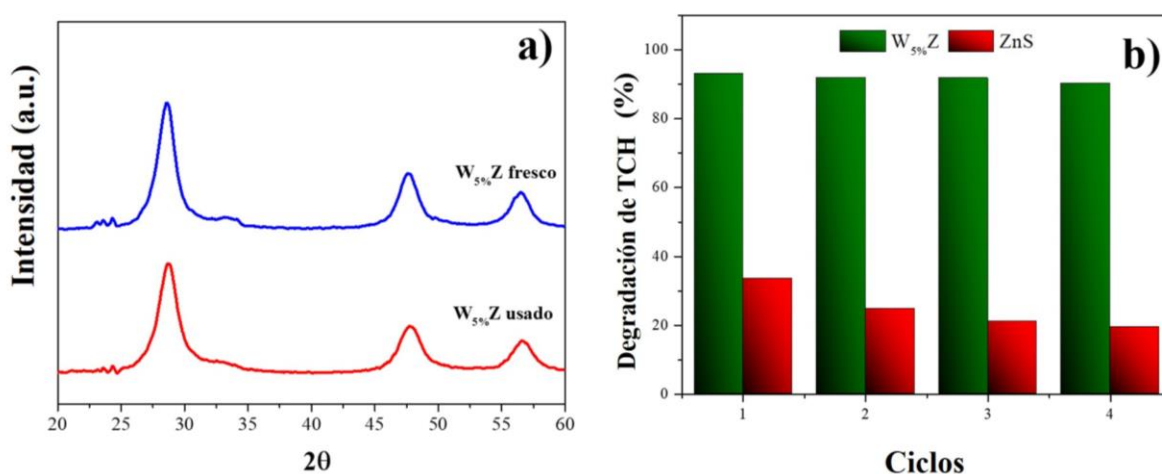


Figura 3.16. a) Patrones XRD del fotocatalizador  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$  fresco y usado b) degradación de TCH durante las pruebas de reuso usando los catalizadores  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$  y  $\text{ZnS}$  bajo luz UV-Vis a los 60 min de reacción.

Se realizaron pruebas usando inhibidores de radicales para determinar las principales especies reactivas que participan en el proceso fotocatalítico y así proponer el mecanismo de reacción. Para los experimentos de inhibición de especies, se siguió el mismo procedimiento descrito para las pruebas

fotocatalíticas adicionando p-benzoquinona (BQ 10 mM), etilendiaminotetraacetato disódico (EDTA-2Na 10 mM) y alcohol isopropílico (IPA 10 mM) como inhibidores para  $O_2^{\cdot-}$ ,  $h^+$  y  $\cdot OH$ , respectivamente [76]. En la figura 3.17 se muestran las curvas de degradación en presencia de los diferentes inhibidores, en las cuales se pudo observar que la presencia de IPA ( $\cdot OH$ ) no tuvo ningún efecto en la eficiencia de degradación, lo que implica que el radical hidroxilo no participa activamente en el proceso de degradación de TCH en este sistema. Sin embargo, cuando se añadió BQ y el EDTA-2Na ( $O_2^{\cdot-}$  y  $h^+$ ) el proceso de degradación se inhibió significativamente, lo cual sugiere que  $O_2^{\cdot-}$  and  $h^+$  son las principales especies reactivas que participan en la degradación de TCH, adicionalmente, el hecho de que el radical  $O_2^{\cdot-}$  haya resultado ser una de las principales especies activas, soporta la hipótesis de la formación de una heterounión tipo esquema Z como se discutió a lo largo del documento, debido a que los electrones fotogenerados en la BC del  $WO_3$ , no son capaces de reducir el  $O_2$  disuelto hacia el radical superóxido, por lo que, deben ser los electrones acumulados en la BC del ZnS los encargados de generar este radical.

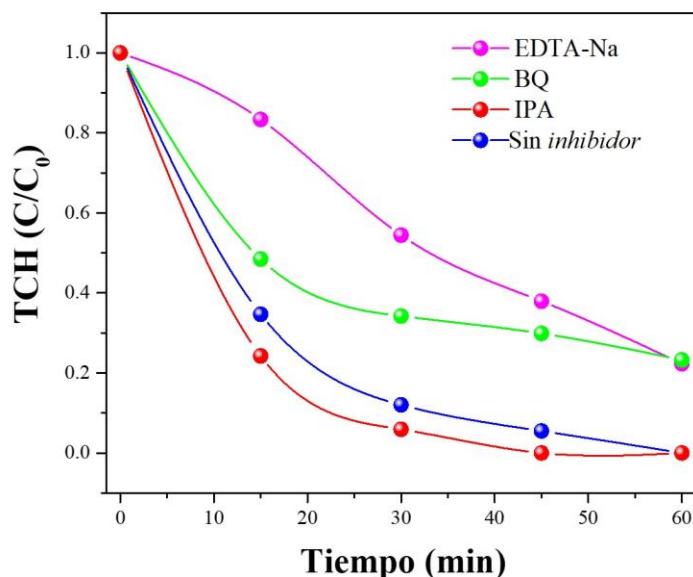


Figura 3.17. Degradación de la TCH en presencia de diferentes inhibidores.

### 3.2.6. Estudios fotoelectroquímicos

Las técnicas fotoelectroquímicas son herramientas útiles para comprender la eficiencia en la separación y transferencia de cargas en materiales fotoreactivos. Es bien sabido que los materiales que poseen una alta conductividad para la transferencia de cargas, presentan un menor arco de radio en la gráfica de Nyquist, por lo que tienen baja resistencia a la transferencia en la interfaz sólido-electrolito [77,78]. En la figura 3.18a se muestran las gráficas de Nyquist para cada uno de los catalizadores; en el panel inserto se muestra el circuito equivalente que se usó para ajustar los parámetros, donde  $R_s$  es la resistencia en el electrolito, CPE es el elemento de fase constante y  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de cargas en la interfaz sólido-electrolito. Se observó que las heterouniones presentaron menores radios de arco que los semiconductores



individuales y el  $W_{5\%}Z$  exhibió el menor radio de arco, por consiguiente, la menor resistencia. De esta manera, se puede inferir que la transferencia de cargas entre la superficie del sólido y el electrolito es grandemente mejorada debido a la formación de la heterounión. Lo anterior sugiere que el mecanismo del esquema Z es el responsable de esta mejora, debido a un acoplamiento eficiente a nivel atómico en la interfaz para el material con 5% de  $WO_3$ .

Los parámetros de Nyquist se extrajeron de las gráficas correspondientes, por medio de un ajuste de datos al modelo del circuito equivalente, del cual los valores estimados para  $R_{ct}$  fueron  $509.9 \Omega$  para  $W_{5\%}Z$ ,  $93700 \Omega$  y  $23900 \Omega$  para el  $WO_3$  y  $ZnS$  respectivamente. Se pudo observar que el valor de la resistencia es mucho menor para el compuesto comparado con los semiconductores individuales lo que demuestra que la formación de la heterounión tiene un efecto directo en la supresión del proceso de recombinación [50].

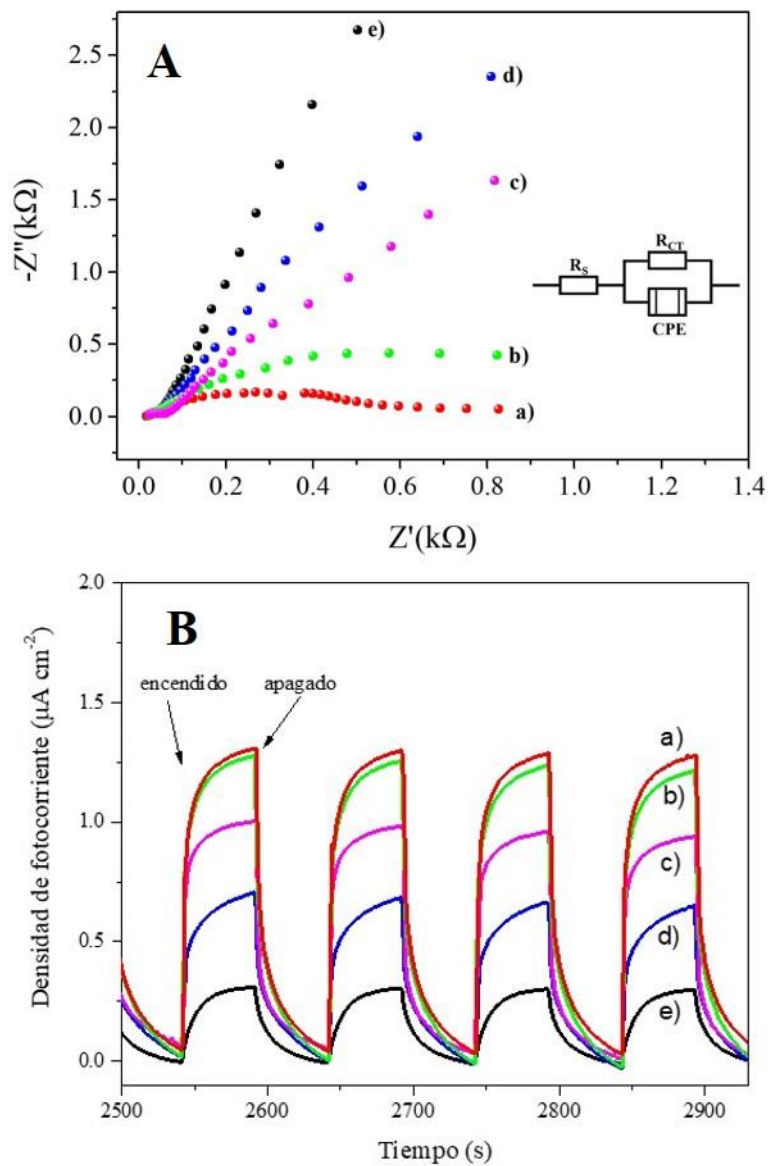


Figura 3.18. **(A)** Gráfico de Nyquist y **(B)** respuesta de fotocorriente transitoria de las muestras **a)**  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$ , **b)**  $\text{W}_{10\%}\text{Z}$ , **c)**  $\text{W}_{20\%}\text{Z}$ , **d)**  $\text{ZnS}$  y **e)**  $\text{WO}_3$

La respuesta de fotocorriente transitoria se midió en varios ciclos de encendido-apagado de 50 s con cada uno de los catalizadores. Como se observa en la figura 3.18b, las densidades de fotocorriente se incrementaron significativamente al usar el catalizador  $W_{5\%}Z$ , seguido muy de cerca por  $W_{10\%}Z$  y  $W_{20\%}Z$ . Este resultado concuerda fuertemente con los resultados previos analizados con Nyquist, lo que confirma el mejoramiento de la actividad fotocatalítica debido la separación de cargas interfacial obtenida por la formación de la heterounión [79].

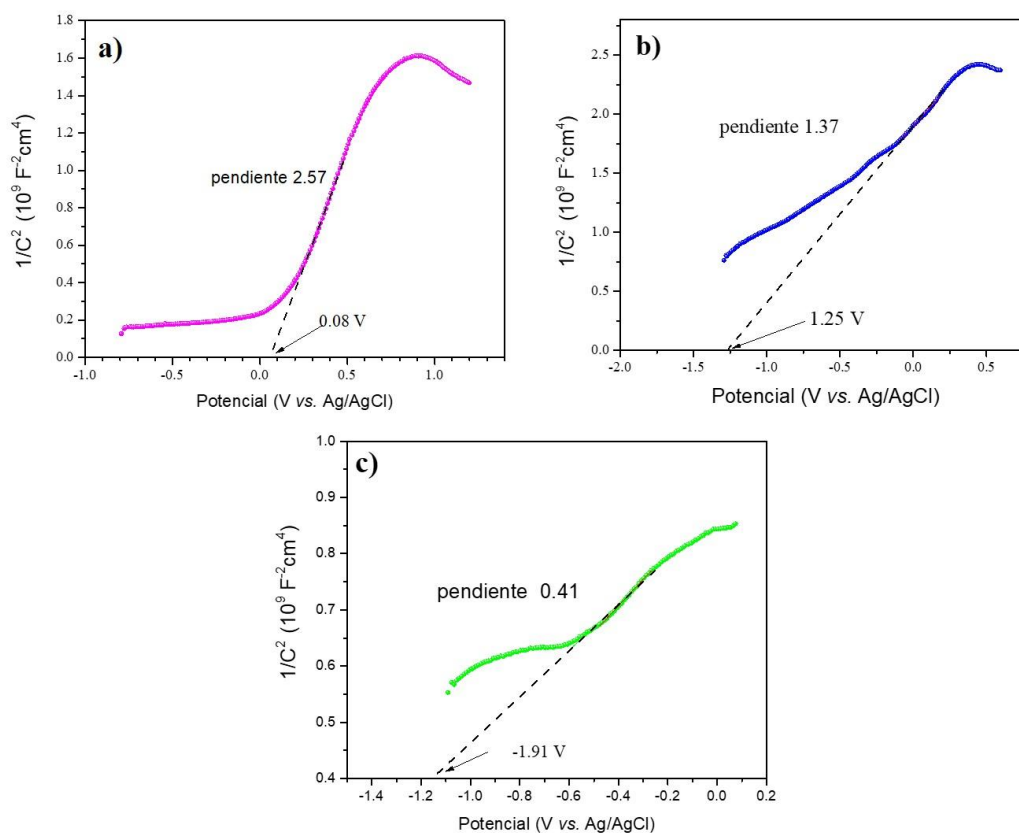


Figura 3.19. Gráficas de Mott-Schottky de los catalizadores **a)**  $WO_3$ , **b)**  $ZnS$  y **c)**  $W_{5\%}Z$

Las gráficas de Mott-Schottky brindan información importante acerca de la naturaleza conductiva del material, como el potencial de banda plana y concentración de portadores de carga. En la figura 3.19 la pendiente positiva en

la porción lineal de las curvas indicó que los materiales preparados corresponden a semiconductores tipo n, además, la magnitud de la pendiente se relaciona inversamente con la concentración de portadores de carga en el material de acuerdo con la ecuación 3.5.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{eN_d\epsilon_0\epsilon A^2} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.5)$$

Donde C es la capacitancia específica, e es la carga elemental,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío, A es el área efectiva,  $N_d$  es la concentración de portadores de carga, V es el voltaje aplicado,  $V_{fb}$  es el potencial de banda plana y k es la constante de Boltzman. La tabla 3.3 muestra un resumen de los valores de pendiente y potenciales de banda plana obtenidos, donde se observa que la heterounión promovida en el fotocatalizador W<sub>5%</sub>Z presentó la menor pendiente entre todos los materiales evaluados, lo cual implica la mayor concentración de portadores de carga entre las muestras evaluadas. Este resultado concuerda con los de fotocorriente (figura 3.18), donde se observó una alta concentración de fotoelectrones una vez el material fue iluminado.

Tabla 3.3. Potenciales de banda plana, pendientes de la curva Mott-Schottky y valores de resistencia Rct para cada uno de los catalizadores estudiados.

Cat.	V <sub>fb</sub> (V vs ENH )	pendiente	Rct (kΩ)
WO <sub>3</sub>	0.279	2.57	93.7
ZnS	-1.05	1.37	23.9
W <sub>5%</sub> Z	-1.71	0.41	0.51
W <sub>10%</sub> Z	-1.33	0.73	1.38
W <sub>20%</sub> Z	-1.16	0.85	8.09

Los valores del potencial de banda plana fueron estimados por medio de la extrapolación de la parte lineal de la curva, hasta la intersección con el eje de las abscisas cuando  $1/C^2=0$ . Los valores del V<sub>fb</sub> para el WO<sub>3</sub> y el ZnS fueron 0.279 y -1.05 V vs ENH, respectivamente, mientras para el compuesto W<sub>5%</sub>Z el valor estimado fue de -1.71 V vs ENH. Este desplazamiento negativo en el V<sub>fb</sub> sugiere que la transferencia de portadores de carga a través de la interfaz, fue mejorada con 5% p/p de WO<sub>3</sub> en la heterounión [80,81].

### 3.3. Estructura electrónica y propiedades interfaciales determinadas por DFT

La energía de formación de interfaz es un criterio termodinámico para definir la viabilidad de la formación y la estabilidad. Este parámetro se calculó de acuerdo con la ecuación 3.6:

$$\Delta E_{(WO_3/ZnS)} = \frac{E_{(WO_3/ZnS)} - E_{WO_3(001)} - E_{ZnS(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}}{S} \quad (3.6)$$

Donde  $S$  es el área de la interfaz calculada como el área transversal del modelo de slab del  $\text{WO}_3$  en el contacto con la superficie del  $\text{ZnS}$ , la cual resultó ser  $51.84 \text{ \AA}^2$  y  $E(\text{WO}_3/\text{ZnS})$ ,  $E(\text{WO}_3(001))$  y  $E(\text{ZnS}(\bar{1}\bar{1}\bar{1}))$  corresponden a la energía total de los modelos de interfaz y de superficie respectivamente. El valor obtenido para la energía de formación de la interfaz fue de  $-0.985 \text{ J m}^{-2}$ , el cual indica, debido a su magnitud, que la interfaz presenta alta viabilidad de formación en condiciones normales de presión y temperatura además de que es altamente estable desde el punto de vista termodinámico [19]. La estructura electrónica de los modelos de bulk se evaluó como referencia para la heterounión.

De acuerdo con el análisis de la estructura de bandas (figura 3.20) el  $\text{WO}_3$  presenta transición directa a través de la banda de energía prohibida, con un valor de  $E_g$  de  $2.07 \text{ eV}$ , el cual es cercano al valor experimental de la  $E_g$  óptica ( $2.6 \text{ eV}$ ) con una importante subestimación. Esta discrepancia en el valor puede ser relacionada al hecho de que experimentalmente, la  $E_g$  presenta diferentes contribuciones como transiciones directas e indirectas interbandas, mientras que en el cálculo DFT se estima el valor de  $E_g$  solo con base en la contribución de transiciones directas.

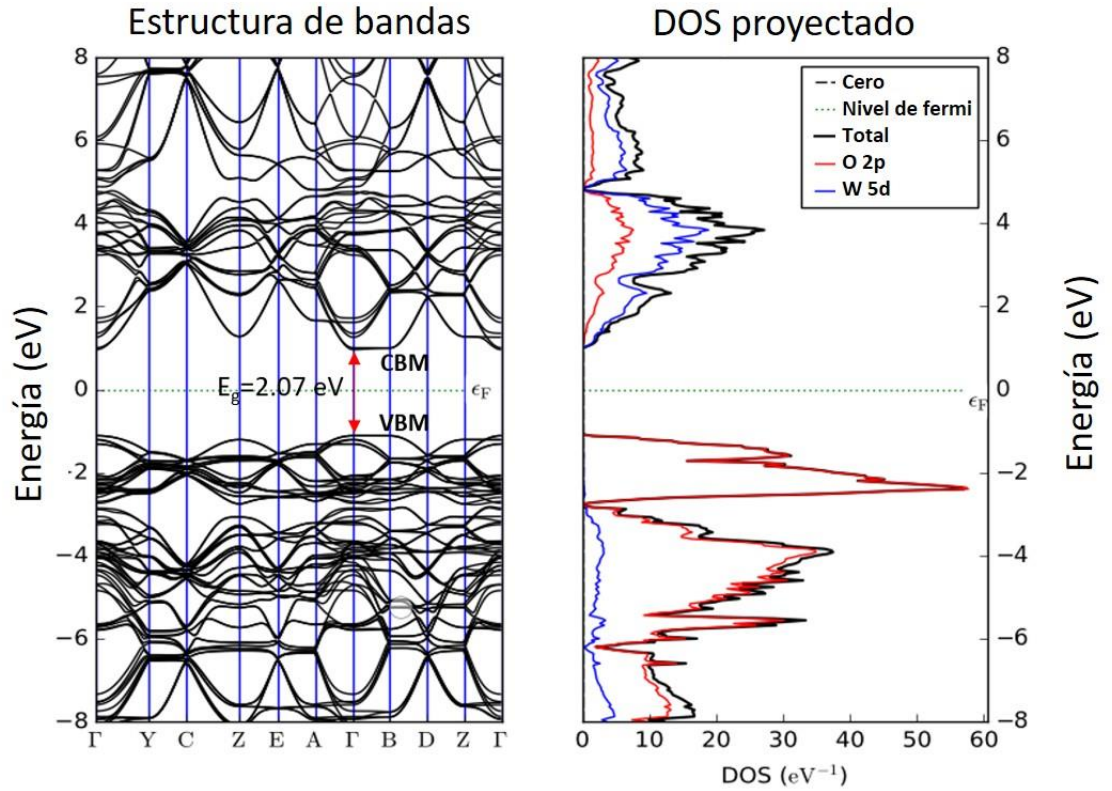


Figura 3.20. Estructura de bandas y DOS proyectada del modelo de bulk para el  $\text{WO}_3$

Para el caso del  $\text{ZnS}$  en la figura 3.21 se observa que la transición electrónica a través de la banda prohibida también es directa con un valor de la  $E_g$  de 3.55 eV, el cual también concuerda con el valor experimental y estudios teóricos previos. La BV y la BC mostraron alta dispersión, sin embargo, aparece una alta localización electrónica que se observa en la DOS proyectada en el intervalo de energía entre -5 y -7 eV, debido los estados  $\text{Zn-3d}$ .

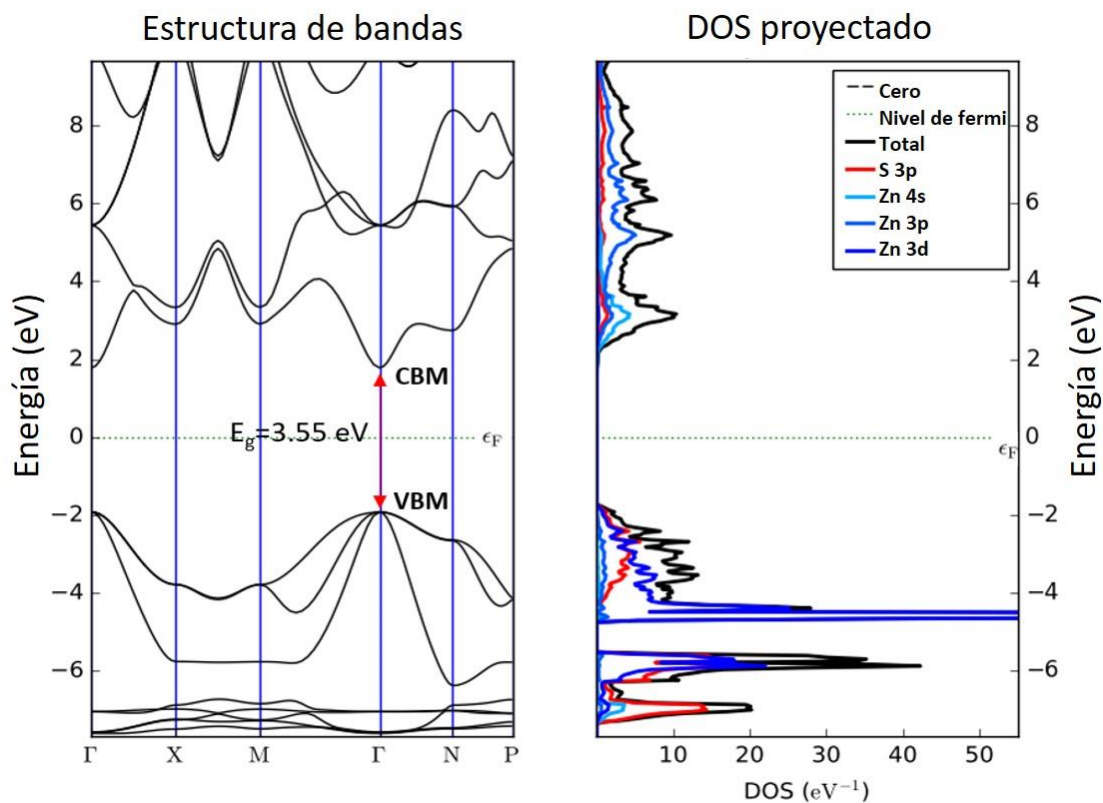


Figura 3.21. Estructura de bandas y DOS proyectada para el modelo de bulk de ZnS.

En la figura 3.22c se muestra la representación de la densidad de estados (DOS) para el modelo de interfaz, donde se observa un corrimiento de bandas hacia la banda de valencia con respecto a los niveles de energía del bulk en el  $\text{WO}_3$  (figura



3.22a), lo cual se atribuyó a la difusión de cargas desde la superficie del  $\text{WO}_3$  hacia la superficie de ZnS debido a la formación de la interfaz.

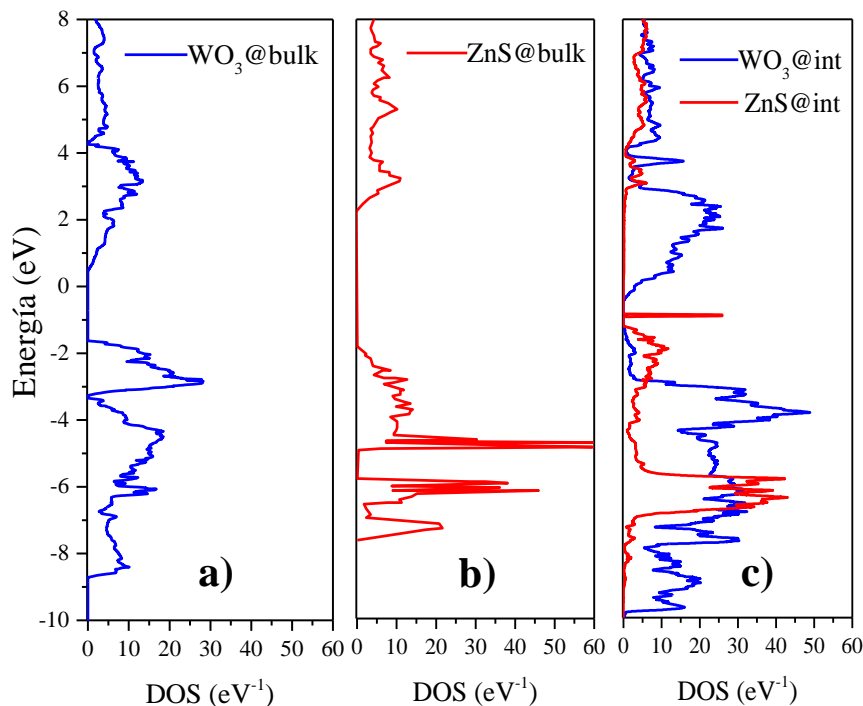


Figura 3.22.a) DOS del modelo de bulk para el  $\text{WO}_3$ , b) DOS del modelo de bulk para ZnS y c) DOS del modelo de slab para la interfaz  $\text{WO}_3/\text{ZnS}$

De manera similar al caso del  $\text{WO}_3$ , la banda de energía del ZnS también sufrió un corrimiento al estar en contacto en la interfaz, pero hacia la banda de conducción (figura 3.22c) con respecto a la DOS en el modelo de bulk (figura 3.22b). Una vez se forma la interfaz, se puede distinguir un alineamiento de bandas escalonado el cual es una de las condiciones que se requieren para la formación del esquema Z.

En la figura 3.22c se pueden observar algunos estados interfaciales en aproximadamente -1 eV para el ZnS y cerca de -2 eV para  $\text{WO}_3$ , los cuales no se

observan en la DOS de las estructuras de bulk. Este resultado se puede explicar debido a que cuando la superficie del bulk se trunca para formar la heterounión, se generan enlaces “colgantes” en la superficie, de manera similar se ha demostrado experimentalmente que estos enlaces se reducen después de la reconstrucción de la superficie, pero al menos la mitad de ellos persisten en la estructura [82]. Estos enlaces se relacionan con adátomos insaturados, los cuales pueden ser benéficos ya que al ser altamente inestables, estos contribuyen a una alta reactividad en la superficie del fotocatalizador [83].

Para entender a mayor profundidad el mecanismo de transferencia de cargas en la interfaz de la heterounión, se calculó el potencial electrostático promedio a través de la dirección normal a la interfaz (figura 3.23c) de acuerdo con cómo se observa en el modelo representado en la figura 3.23a. La superficie del  $\text{WO}_3$  presentó un potencial promedio menor al del  $\text{ZnS}$ , lo cual generó una fuerza dipolar a través de la interfaz, que hizo que los electrones en la superficie del  $\text{ZnS}$  se transfirieran a la superficie del  $\text{WO}_3$  por difusión hasta alcanzar el equilibrio térmico. Con el fin de observar la distribución de cargas a través de la interfaz tras el equilibrio térmico, se calculó la densidad de cargas media plana por medio de la ecuación 3.7.

$$\Delta\rho = \rho_{\text{WO}_3/\text{ZnS}} - \rho_{\text{WO}_3} - \rho_{\text{ZnS}} \quad (3.7)$$

Donde  $\rho_{\text{WO}_3/\text{ZnS}}$ ,  $\rho_{\text{WO}_3}$ , y  $\rho_{\text{ZnS}}$  son la densidad de cargas de los slab de la interfaz  $\text{WO}_3/\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ , y  $\text{ZnS}$  respectivamente. En la figura 3.23b se observa claramente que después de que las superficies están en contacto formando la interfaz, la superficie del  $\text{ZnS}$  muestra un déficit de cargas (región azul), mientras

que la superficie del WO<sub>3</sub> muestra acumulación de cargas (región amarilla). Consecuentemente, después de que las cargas son equilibradas alcanzando el mismo nivel de energía de Fermi en los dos semiconductores, se forma la capa de agotamiento, la cual desemboca en la formación de un campo eléctrico interno. Este campo eléctrico interno funciona como una nueva fuerza impulsora, que provoca el movimiento de las cargas en la dirección opuesta a la fuerza de difusión.

Para determinar la compensación de las bandas y el alineamiento de las mismas una vez la heterounión se formó, se calcularon los potenciales de las BC y BV de cada semiconductor en el punto de carga cero de acuerdo con la ecuación empírica 3.8 [84].

$$E_{VB} = \chi - E_e + 0.5E_g \quad (3.8)$$

Donde  $\chi$  es la electronegatividad absoluta del semiconductor de acuerdo con Mulliken, la cual es 6.53 eV para WO<sub>3</sub> y 5.40 eV para ZnS; la posición del BC se calculó como  $E_{CB} = E_{VB} + 0.5E_g$ .  $E_e$  es la energía del electrón libre en la escala del hidrógeno (4.5 eV);  $E_g$  es la energía de banda prohibida, la cual se calculó para el WO<sub>3</sub> y resultó ser 2.07 eV y 3.69 eV para el ZnS. Por lo tanto, los valores de los potenciales de la BV y BC para el WO<sub>3</sub> fueron 3.06 eV y 0.995 eV, respectivamente, mientras que para el ZnS los potenciales de BV y BC fueron 2.75 eV y -0.941 eV, respectivamente. Esos valores corresponden a las posiciones de las bandas antes de que la interfaz se forme; después de que entran en contacto ambas superficies, los niveles de energía de Fermi cambian,

y las posiciones de las BV y BC se modifican para compensar el cambio de energía.

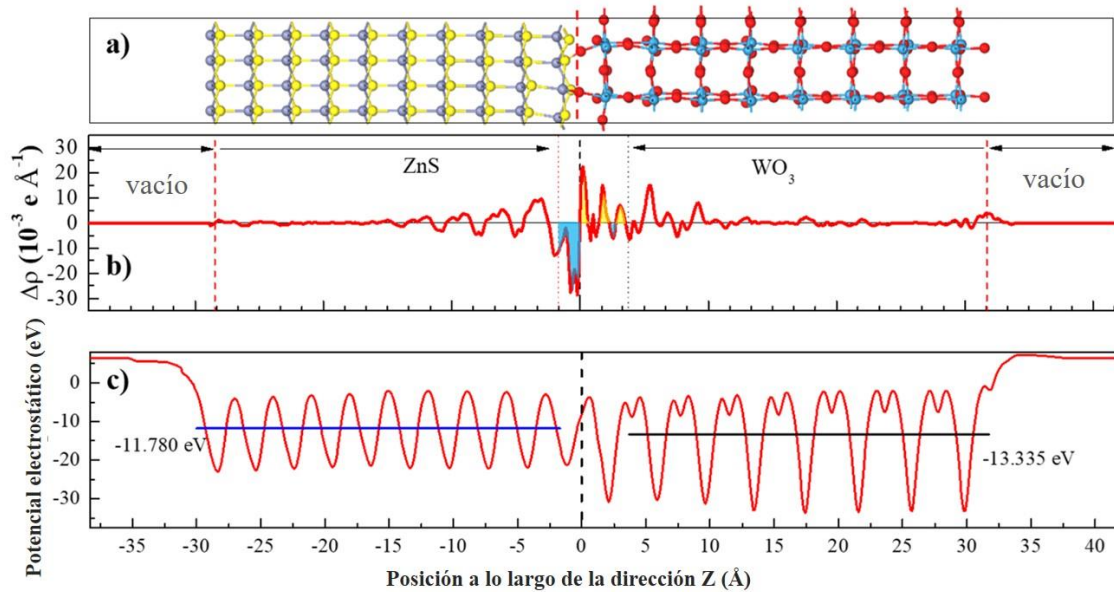


Figura 3.23. a) Vista lateral del modelo de interfaz WO<sub>3</sub>/ZnS, b) Diferencia de densidad de cargas media plana y c) Potencial electrostático promedio a lo largo de la dirección Z.

De acuerdo con el desplazamiento de las bandas en el nivel profundo de energía, se estimó el alineamiento de las bandas en la heterounión. La BV del WO<sub>3</sub> tuvo un corrimiento de +0.87 eV, mientras que la BV de ZnS tuvo un corrimiento de -0.71 eV. En la figura 3.24 se observa el alineamiento de las bandas antes y después de la formación de la interfaz. Según este alineamiento de las bandas, la BC del WO<sub>3</sub> y la BV del ZnS quedan en posiciones cercanas lo que indica que la transferencia de cargas entre estas es termodinámicamente más favorable que la transferencia entre la BV del WO<sub>3</sub> y la BV del ZnS como en el caso del mecanismo de las heterouniones tipo II.

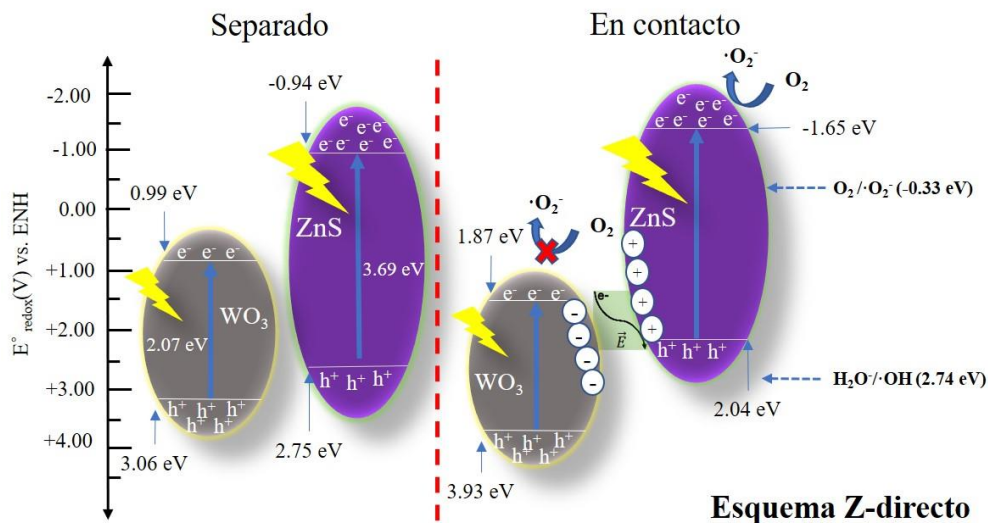


Figura 3.24. Diagrama de bandas de energía y mecanismo fotocatalítico de transferencia de cargas esquema Z-directo

Adicionalmente, debido a la dirección del campo eléctrico formado en la interfaz, el cual fue discutido anteriormente, cuando el fotocatalizador se ilumina los electrones fotogenerados en la BC del WO<sub>3</sub> experimentan la fuerza impulsora del campo eléctrico, que hace que estos sean transferidos a través de la interfaz y permitir así la recombinación con los huecos fotogenerados en la BV del ZnS. Este análisis permite inferir la formación de una heterounión con mecanismo de transferencia tipo esquema Z directo, lo cual implica que los electrones fotogenerados en la BC del ZnS se separan y acumulan en este sitio, mientras que los huecos fotogenerados en la BV del WO<sub>3</sub> cumplen la misma función. Esto permite explicar la mayor eficiencia de los compositos al compararlos con los semiconductores individuales ya que ambos, electrones y huecos con el mayor poder oxidante en el sistema quedan disponibles para participar en las reacciones fotocatalíticas, tal como se observó en las pruebas fotoelectroquímicas.

### **3.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica para la reducción de CO<sub>2</sub>**

#### **3.4.1. Efecto de la concentración de WO<sub>3</sub>**

En primer lugar, se realizaron pruebas control del sistema de reacción para verificar que los hidrocarburos que fueran determinados por cromatografía de gases correspondieran a productos de la reducción de CO<sub>2</sub> y no a algún tipo de contaminación. Las pruebas control realizadas presentaron los siguientes escenarios: a) flujo de inerte (N<sub>2</sub>) + oscuridad + catalizador, b) flujo de inerte (N<sub>2</sub>) + luz + catalizador, c) flujo de mezcla de reacción + oscuridad + catalizador y d) flujo de mezcla reactiva + reactor vacío + luz. En ninguno de los casos planteados se detectó formación de productos a una temperatura de 80°C, por lo que se puede asegurar que los hidrocarburos detectados durante las pruebas de reacción se debieron al proceso fotocatalítico y no a residuos en el catalizador o actividad térmica.

Con el fin de estudiar el efecto de la incorporación de WO<sub>3</sub> en la heterounión se llevaron a cabo pruebas de reducción de CO<sub>2</sub> con cada uno de los materiales sintetizados para comparar la actividad fotocatalítica. En la figura 3.25 se observa la comparación en la tasa de producción de hidrocarburos con los semiconductores individuales vs los diferentes fotocatalizadores acoplados, donde se puede notar que la actividad fotocatalítica para la reducción de CO<sub>2</sub> es nula en el caso del WO<sub>3</sub> mientras que el ZnS genera apenas trazas que son detectables por el método analítico, pero no se pueden cuantificar. Sin embargo, al llevar a cabo la reacción con los diferentes compositos se evidenció la generación de hidrocarburos ligeros (C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>), con una producción mayoritaria de

propano ( $C_3H_8$ ), alcanzando selectividades de hasta 74% como la que se presentó con el catalizador  $W_{5\%}Z$  (ver tabla 3.4).

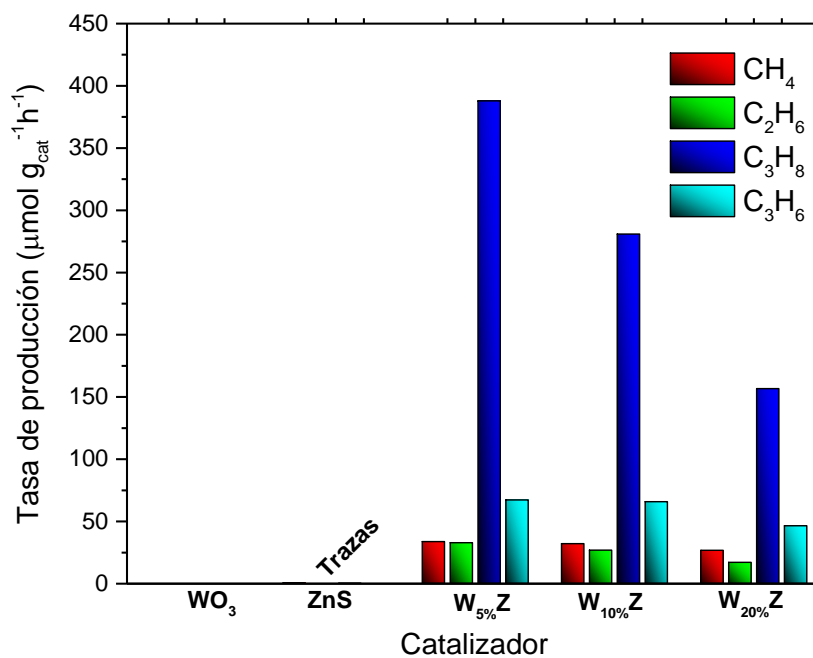


Figura 3.25. hidrocarburos generados durante la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  con un flujo volumétrico de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $T=80^\circ\text{C}$ , 230 mg de Catalizador y bajo luz UV-Vis. Concentración de  $CO_2$  10% bce He, Tasas calculadas a las 3 h de reacción.

Estos resultados sustentan las aseveraciones previas acerca de la efectividad de la la heterounión en el desempeño fotocatalítico, ya que se observa que los semiconductores individuales presentan nula actividad. En el caso del  $WO_3$  se explica esta nula actividad debido a los potenciales de sus BC y BV, no obstante, el ZnS que termodinámicamente puede presentar actividad para la reducción del  $CO_2$ , es ineficiente en la reacción debido a los procesos de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ . Por otra parte, las heterouniones presentan una eficiencia fotocatalítica notable, en detalle, la producción de metano ( $CH_4$ ) fue similar

durante el experimento con cada uno de los fotocatalizadores (Figura 3.26a), sin embargo, como se observa en las figuras 3.26(b – d), la producción de etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ) y propileno ( $C_3H_6$ ) mostró una tendencia en el orden  $W_{5\%}Z > W_{10\%}Z > W_{20\%}Z$  en la cual resalta la actividad fotocatalítica del catalizador  $W_{5\%}Z$ . En la tabla 3.4 se resumen las tasas de producción, selectividades y rendimientos cuánticos aparentes (RCA).

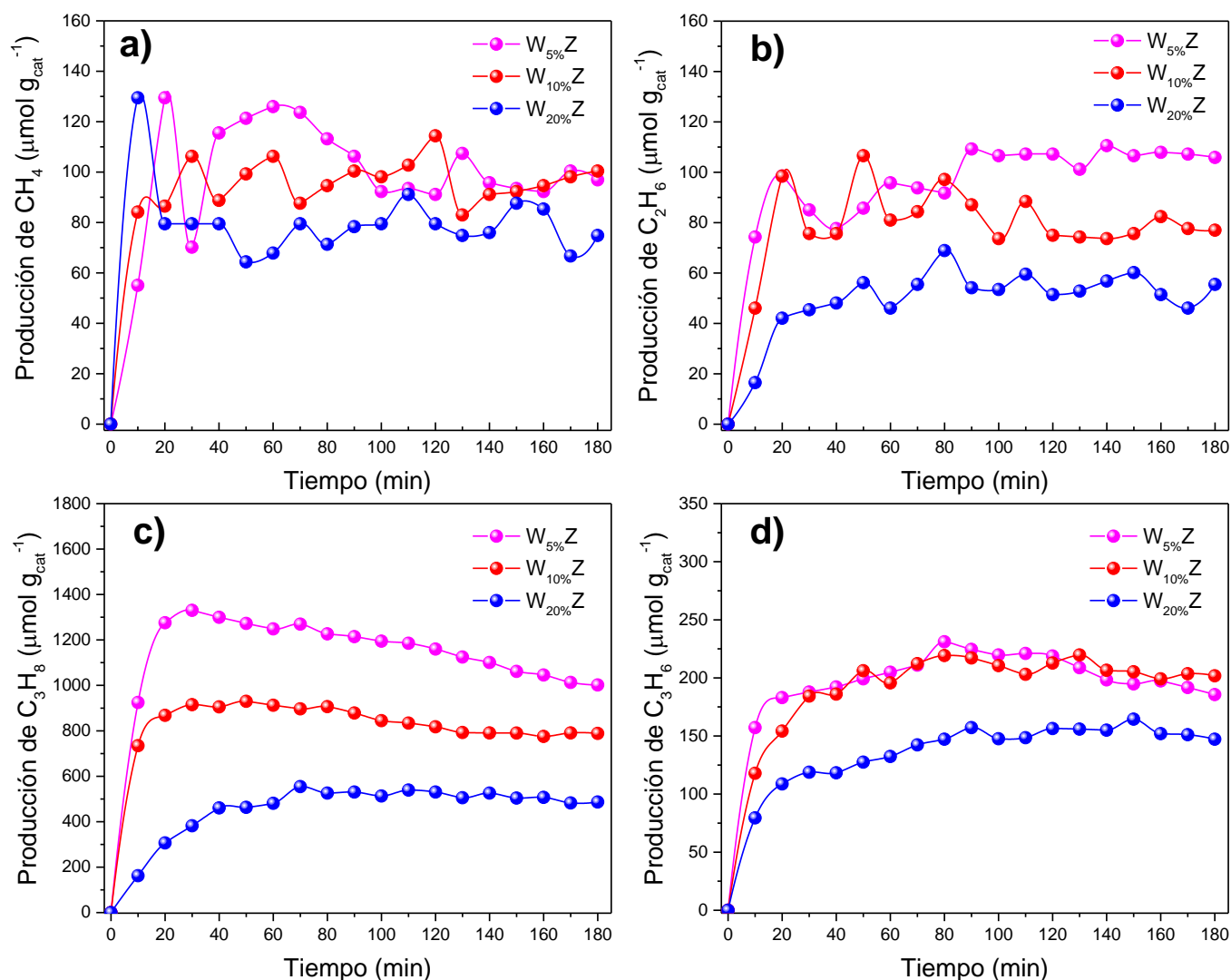


Figura 3.26. Producción de a)  $CH_4$ , b)  $C_2H_6$ , c)  $C_3H_8$  y d)  $C_3H_6$  usando los diferentes catalizadores heteroestructurados.



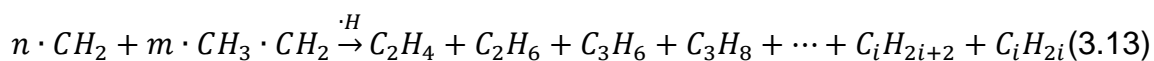
Interesantemente, con respecto a reportes previos [85–87], en este trabajo se observó una producción preferencial de compuestos de mayor peso molecular, lo cual puede estar relacionado con una fuerte interacción entre la molécula de CO<sub>2</sub> y la superficie del catalizador y una alta producción de electrones, que puede estar favoreciendo el proceso de polimerización. Se observaron altos RCA para la formación de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> de hasta 44.7 y 6.9% usando el catalizador W<sub>5%</sub>Z lo cual demuestra la eficiencia de conversión fotónica del material tal como se discutió en la sección de análisis por espectroscopía de absorción por UV-Vis.

Tabla 3.4. Resumen de resultados de tasa de producción, selectividad y rendimientos cuánticos aparentes para los diferentes compositos.

Catalizador	Tasa de producción ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ )				Selectividad (%)		RCA (%)	
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
W <sub>5%</sub> Z	33.8	32.8	388.0	67.2	74.4	12.9	44.7	6.9
W <sub>10%</sub> Z	32.0	26.8	280.9	65.8	69.3	16.2	32.4	6.8
W <sub>20%</sub> Z	26.8	17.0	156.7	46.5	63.4	18.8	18.1	4.8

La formación de hidrocarburos por fotocátalisis heterogénea involucra reacciones multielectrónicas las cuales se llevan a cabo en pasos subsecuentes en los que se consumen iones H<sup>+</sup> y e<sup>-</sup>. En principio, los electrones fotogenerados en la banda de conducción del ZnS se transfieren al CO<sub>2</sub> adsorbido produciendo radicales •CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Al mismo tiempo, los h<sup>+</sup> fotogenerados en el WO<sub>3</sub> se transfieren al H<sub>2</sub>O para iniciar los procesos de fotooxidación produciendo iones H<sup>+</sup> y radicales •OH, y luego ser oxidada nuevamente hasta O<sub>2</sub> y H<sup>+</sup>. Los iones H<sup>+</sup> se reducen subsecuentemente para formar radicales •H los cuales reaccionan con los radicales carbonilo en la superficie para formar los diferentes intermediarios •CH<sub>2</sub>,

•CH<sub>3</sub> que dan como resultado la producción de CH<sub>4</sub> e hidrocarburos de cadena mayor. Los pasos de las reacciones descritas anteriormente se explican mediante las siguientes ecuaciones 3.9 – 3.12 [10].



Desde el punto de vista termodinámico para que se pueda llevar a cabo la reducción del CO<sub>2</sub> hacia determinado producto el potencial estándar de reducción debe ser mayor al potencial de la banda de conducción. De acuerdo con los resultados previos el potencial de la BC del ZnS se encuentra en -1.65 V vs ENH por lo que de acuerdo con los potenciales estándar de los hidrocarburos obtenidos (ecuaciones 3.14 - 3.18 [88]) tiene la capacidad de generar los productos obtenidos con gran facilidad.



Como se observa, para la obtención de hidrocarburos de mayor cadena teóricamente se requiere una gran cantidad de pasos catalíticos y de electrones,

adicionalmente, teniendo en cuenta que todos los productos descritos anteriormente se detectaron y cuantificaron experimentalmente se puede inferir que se logró una tasa de generación de pares  $e^-/h^+$  considerablemente grande durante la reacción por medio de la heterounión  $W_{5\%}Z$ . Tahir y Amin reportaron resultados similares en 2013 al llevar a cabo la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  con vapor de  $H_2O$  en fase gas usando un compuesto de  $TiO_2$  con montmorillonita [10].

#### 3.4.2. Efecto del flujo volumétrico

El proceso de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  en fase gas puede verse influenciado por diferentes parámetros y condiciones de operación, los cuales impactan directamente en los procesos de transferencia de masa, de manera más precisa, en las limitaciones a la difusión de reactivos y productos desde y hacia la superficie del catalizador. Uno de estos parámetros, en el caso de procesos continuos, es el flujo volumétrico, el cual define la velocidad espacial de la reacción, es decir, cuánto tiempo de permanencia en el reactor tiene el reactivo. Con el fin de observar cómo afecta este parámetro en el proceso de reducción de  $CO_2$  se llevó a cabo el proceso a tres flujos diferentes de 10, 15 y 20  $mL\ min^{-1}$  usando el catalizador  $W_{5\%}Z$ , a una temperatura de 80°C.

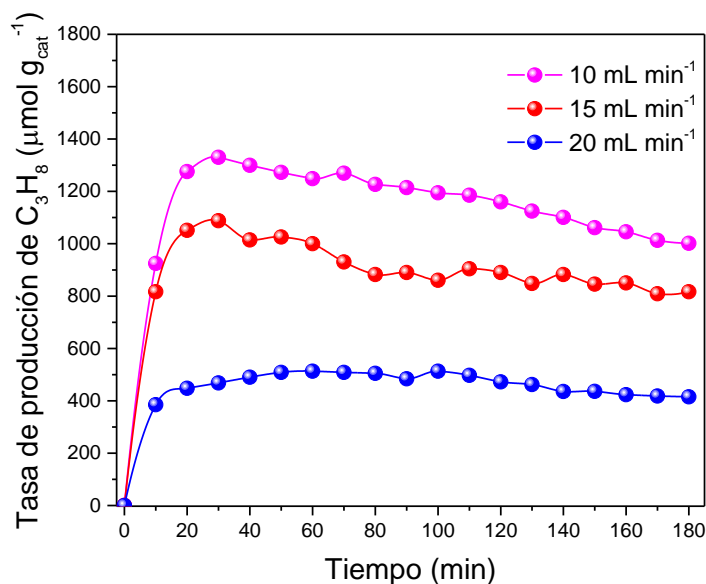


Figura 3.27. Efecto del flujo volumétrico en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> usando el catalizador W<sub>5%</sub>Z bajo luz UV-Vis a 80°C.

Como se observa en la figura 3.27 la actividad fotocatalítica mostró una gran dependencia del flujo volumétrico, obteniendo una tasa de producción máxima de 388.0  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  con un flujo volumétrico de 10 mL min<sup>-1</sup> y de 296.7 y 155.3  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  al operar con 15 y 20 mL min<sup>-1</sup> respectivamente. Esto es debido a que al reducir el flujo volumétrico se incrementa el tiempo que residen los reactivos dentro del volumen del reactor, es decir, disminuye la velocidad espacial (definida como la relación del flujo volumétrico entre el volumen del reactor), por lo que grandes velocidades espaciales evitan el contacto prolongado de los reactivos con la superficie disminuyendo así la probabilidad de reacción. Sin embargo, se puede notar que cuando el flujo volumétrico se incrementa, la conversión de productos se mantiene constante a lo largo de la coordenada del tiempo, lo que se debe a la baja saturación de productos y reactivos que

cohabitan en la superficie del catalizador, lo cual permite que el proceso de adsorción/desorción sea más efectivo.

#### 3.4.3. Efecto de la temperatura

En la figura 3.28 se presenta el desempeño del catalizador  $W_{5\%}Z$  a diferentes temperaturas de reacción. Es bien sabido que al incrementar la temperatura la energía cinética de las moléculas aumenta consecuentemente, con lo cual se favorecen las colisiones y la probabilidad de reacción de las especies reactivas. Se observó que cuando se llevó a cabo la reacción a temperaturas más elevadas se formaron productos adicionales como el etileno ( $C_2H_4$ ) y trazas de butano ( $C_4H_{10}$ ) los cuales no fueron detectados al llevar a cabo la reacción a  $80^\circ C$ . Cabe notar que cada producto se vio afectado de manera diferente ante el efecto de la temperatura, por ejemplo, en el caso del  $C_3H_8$  se observó que al incrementar la temperatura se presenta un descenso significativo en la tasa de producción, mientras que en el caso del  $CH_4$  se observó el efecto opuesto con una mayor tasa de producción al incrementar la temperatura.

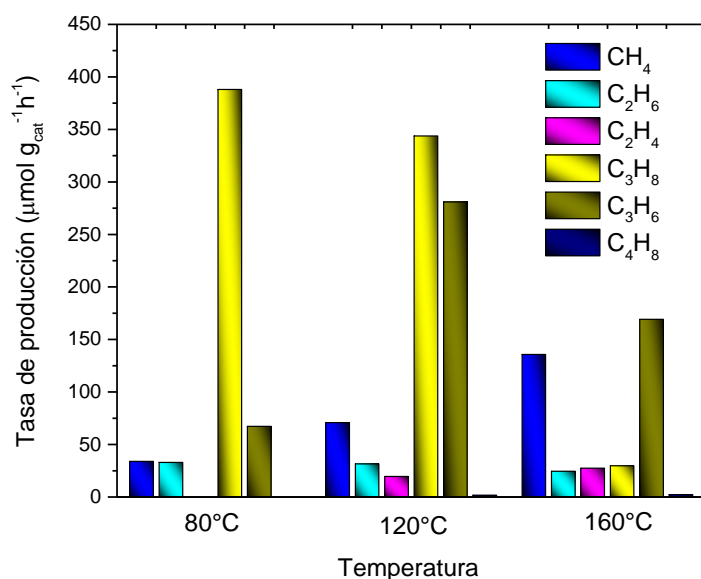


Figura 3.28. Efecto de la temperatura en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, usando el catalizador W<sub>5%</sub>Z, 10 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> 10%

Esto es debido a que el incremento en la temperatura favorece los procesos de desorción de los productos dejando sitios de reacción libres en la superficie, tal como se observó al incrementar la temperatura hasta 120°C [85,89]. Sin embargo, un aumento adicional de la temperatura hasta 160°C provocó una importante reducción en la tasa de producción de los productos principales, lo que puede ser atribuido a que a mayores temperaturas la rápida desorción de los reactivos y productos intermediarios como el CH<sub>4</sub> pudo limitar la producción de hidrocarburos de cadena más larga promoviendo la formación de coque [90]. Este hecho se evidenció con la coloración oscura de los depósitos en la superficie del catalizador (figura 3.29) al término de la reacción a las temperaturas más elevadas, la cual puede ser atribuida a productos de carbono adsorbidos que obstruyen los sitios activos [91].

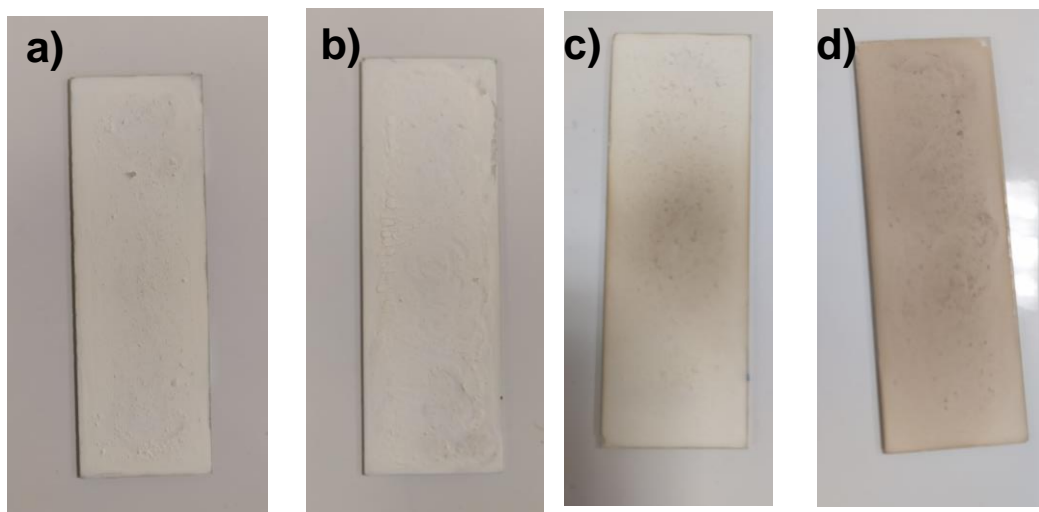


Figura 3.29. Imágenes de los soportes del catalizador  $W_{5\%}Z$  después de la reacción de reducción de  $CO_2$  en a)  $120^\circ C$  y b)  $160^\circ C$

Adicionalmente, se realizaron pruebas en ausencia de luz a  $120^\circ C$  y  $160^\circ C$  para determinar si la producción de hidrocarburos registrada correspondía exclusivamente a la actividad fotocatalítica del material. Al llevar a cabo los experimentos en ausencia de luz a la temperatura de  $120^\circ C$  se observó una tasa de producción de propileno de  $211 \mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1} C_3H_6$  después de dos horas en flujo, mientras que en el caso de la temperatura de  $160^\circ C$  se observó una tasa de  $45 \mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$  de  $CH_4$  y  $120 \mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$  de  $C_3H_6$  lo que indica que a altas temperaturas además de la actividad debida al proceso fotoinducido, hay una participación considerable en el proceso de reducción de tipo térmica, lo que abre un campo de perspectivas en la utilización del composito  $WO_3/ZnS$  optimizado para procesos de reducción foto-térmica y el estudio del efecto sinérgico entre las dos fuerzas impulsoras.

#### 3.4.4. Pruebas de reuso del catalizador W<sub>5%</sub>Z

La estabilidad del fotocatalizador durante la reducción de CO<sub>2</sub> se estudió por medio de experimentos con ciclos de reuso los cuales se muestran en la figura 3.30. Después de cada ciclo, el catalizador se sometió a un flujo de 40 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> a una temperatura de 120°C con el fin de evacuar el reactor y regenerar la superficie del fotocatalizador. Se observa en la figura 3.30 que la producción de hidrocarburos descendió significativamente después de cada ciclo de reuso, sin embargo, cabe notar que en el caso del CH<sub>4</sub> la tasa de producción solo se reduce en un 20% después de 3 ciclos de uso mientras que en el caso de los otros productos la reducción es dramática para el segundo experimento y prácticamente solo se detectaron trazas al inicio del tercer ciclo lo cual se atribuyó a la desactivación del catalizador.

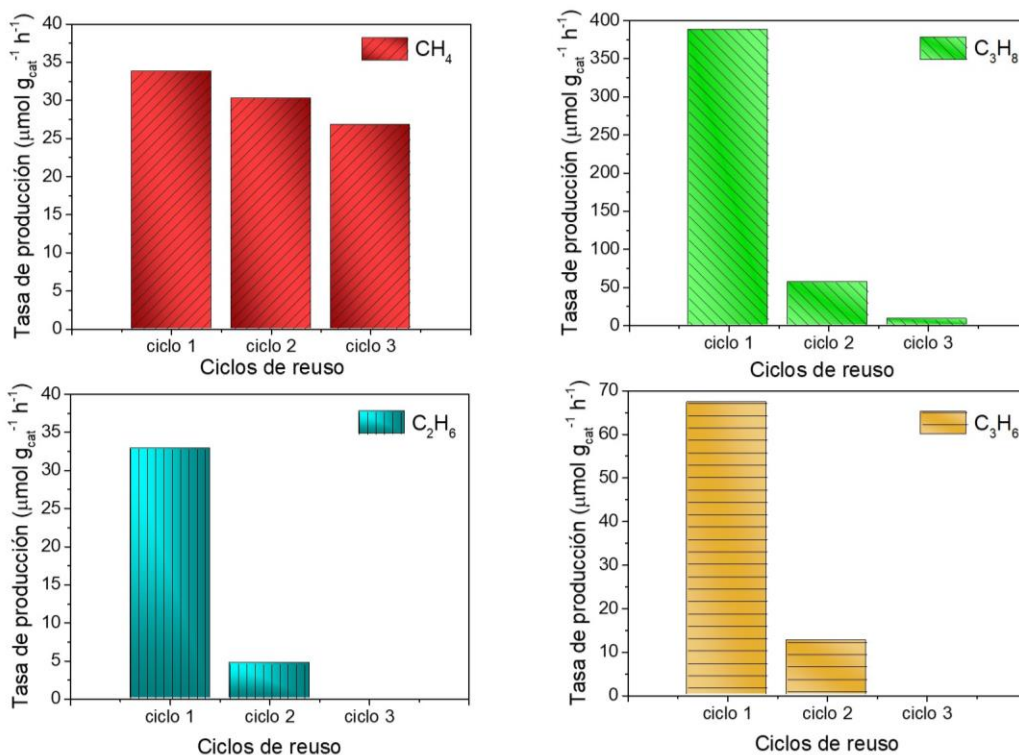




Figura 3.30. Experimentos de reuso del catalizador  $W_{5\%}Z$  durante la reducción fotocatalítica continua de  $CO_2$  a una temperatura de  $80^\circ C$  y un flujo de  $10\text{ mL min}^{-1}$ .

Esta desactivación puede atribuirse a la presencia de especies intermedias depositadas en la superficie del catalizador o de cadena mayor como por ejemplo butano que no se desorben fácilmente de la superficie del catalizador bloqueando los sitios activos. Comportamientos similares se han reportado previamente en el proceso de reducción fotocatalítica de  $CO_2$  cuando el proceso se lleva a cabo a temperaturas por encima de  $120^\circ C$  en las cuales se favorece la formación de compuestos  $C_2 - C_4$  [86].

## **CAPÍTULO 4**

### **Conclusiones**

Se sintetizó eficazmente la heterounión  $WO_3/ZnS$  con diferentes relaciones de peso utilizando un método simple y económico de síntesis. La formación de una interfaz de alta calidad entre los semiconductores indicó que el sistema de planos  $WO_3(002)$  y  $ZnS(111)$  da lugar a la formación de la una heterounión altamente eficiente. Se determinó que la formación de la heterounión en el catalizador  $W_{5\%}Z$  mejora sustancialmente la absorción de luz respecto a los semiconductores individuales. La alta dispersión del  $ZnS$  sobre el  $WO_3$  permitió que las propiedades texturales como área superficial específica y volumen de poro se incrementaran sustancialmente lo que resultó ser benéfico para la aplicación de este catalizador en la degradación de los contaminantes emergentes y la reducción de  $CO_2$ . La formación de la heterounión disminuye la velocidad del

proceso de recombinación y aumenta la densidad de los portadores de carga, incrementando la conductividad y mejorando la transferencia desde el seno del sólido a la superficie.

Por medio de los cálculos de DFT se demostró que la formación de la interfaz es termodinámicamente estable. Se determinó que cuando los semiconductores entran en contacto, ocurre la formación de un campo eléctrico interno espontáneamente el cual explica la eficiente separación de cargas. Adicionalmente, considerando el alineamiento de las bandas entre los dos semiconductores, se determinó que el mecanismo de transferencia que gobierna la heterounión es el esquema Z-directo. Esto debido a la clara correlación entre los resultados teóricos y experimentales ya que los estudios en la degradación de TCH y la reducción de CO<sub>2</sub> evidenciaron que el catalizador con la mayor actividad fotocatalítica fue el W<sub>5%</sub>Z. Con este catalizador se logró la máxima tasa de degradación y mineralización en la degradación de TCH. Así mismo, los productos obtenidos durante la reducción de CO<sub>2</sub> corresponden a hidrocarburos ligeros (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) con una producción mayoritaria de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y una selectividad hacia este hidrocarburo de 74.4%.

De acuerdo con las pruebas de reuso el catalizador W<sub>5%</sub>Z es estable en la degradación en medio acuoso hasta después de 4 ciclos. Sin embargo, en las pruebas de reducción de CO<sub>2</sub> solamente es estable para la producción de CH<sub>4</sub> bajo las condiciones estudiadas. En resumen, el compuesto WO<sub>3(5%)</sub>/ZnS posee propiedades y características fotocatalíticas que lo hacen un candidato interesante para aplicaciones ambientales como la degradación de

contaminantes orgánicos en agua y ofrece un gran potencial en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> hacia hidrocarburos ligeros.,

### **Recomendaciones y perspectivas**

- Realizar un estudio de desactivación y regeneración del catalizador especialmente en las pruebas de reducción de CO<sub>2</sub>.
- Realizar pruebas de detección y/o cuantificación de especies radicales •OH y O<sub>2</sub>• en degradación en fase acuosa.
- Llevar a cabo un estudio de la posible contribución del efecto térmico con el fotocatalítico que se está llevando a cabo durante el proceso de activación del CO<sub>2</sub> sobre el catalizador.
- Llevar a cabo estudios de oxidación a temperatura programada (TPO) y para determinar la presencia de especies de carbono adsorbidas en el catalizador.

## Referencias

- [1] K. Li, X. An, K.H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, A critical review of CO<sub>2</sub> photoconversion: Catalysts and reactors, *Catal. Today*. 224 (2014) 3–12. doi:10.1016/j.cattod.2013.12.006.
- [2] I. Adeyemi, M.R.M. Abu-Zahra, I. Alnashef, Novel Green Solvents for CO<sub>2</sub> Capture, *Energy Procedia*. 114 (2017) 2552–2560. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1413.
- [3] E.B. Estrada-Arriaga, J.E. Cortés-Muñoz, A. González-Herrera, C.G. Calderón-Mólgora, M. de Lourdes Rivera-Huerta, E. Ramírez-Camperos, L. Montellano-Palacios, S.L. Gelover-Santiago, S. Pérez-Castrejón, L. Cardoso-Vigueros, A. Martín-Domínguez, L. García-Sánchez, Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico, *Sci. Total Environ*. 571 (2016) 1172–1182. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.118.
- [4] L.E. Lesser, A. Mora, C. Moreau, J. Mahlkecht, A. Hernández-Antonio, A.I. Ramírez, H. Barrios-Piña, Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico, *Chemosphere*. 198 (2018) 510–521. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.01.154.
- [5] G. Reichert, S. Hilgert, S. Fuchs, J.C.R. Azevedo, Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America, *Environ. Pollut*. 255 (2019). doi:10.1016/j.envpol.2019.113140.
- [6] I. Lazkano, L. Nøstbakken, M. Pelli, From fossil fuels to renewables: The role of electricity storage, *Eur. Econ. Rev*. 99 (2017) 113–129. doi:10.1016/j.euroecorev.2017.03.013.
- [7] SENER, Prospectiva de Energías Renovables, D. Of. La Fed. 1 (2015) 156. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [8] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev*. 24 (2015) 16–42. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- [9] L.J. Wasch, J. Wollenweber, F. Neele, M. Fleury, Mitigating CO<sub>2</sub> Leakage by Immobilizing CO<sub>2</sub> into Solid Reaction Products, *Energy Procedia*. 114 (2017) 4214–4226. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1562.
- [10] M. Tahir, N.S. Amin, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors using montmorillonite/TiO<sub>2</sub> supported microchannel monolith photoreactor, *Chem. Eng. J*. 230 (2013) 314–327. doi:10.1016/j.cej.2013.06.055.

- [11] A. Halder, M. Kilianová, B. Yang, E.C. Tyo, S. Seifert, R. Pucek, A. Panáček, P. Suchomel, O. Tomanec, D.J. Gosztola, D. Milde, H.H. Wang, L. Kvítek, R. Zbořil, S. Vajda, Highly efficient Cu-decorated iron oxide nanocatalyst for low pressure CO<sub>2</sub> conversion, *Appl. Catal. B Environ.* 225 (2018) 128–138. doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.047.
- [12] K.S. Rawat, A. Mahata, B. Pathak, Thermochemical and electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on octahedral Cu nanocluster: Role of solvent towards product selectivity, *J. Catal.* 349 (2017) 118–127. doi:10.1016/j.jcat.2017.03.011.
- [13] A.Q. Fenwick, J.M. Gregoire, O.R. Luca, Electrocatalytic Reduction of Nitrogen and Carbon Dioxide to Chemical Fuels: Challenges and Opportunities for a Solar Fuel Device, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 152 (2014) 47–57. doi:10.1016/j.jphotobiol.2014.12.019.
- [14] G. Shi, L. Yang, Z. Liu, X. Chen, J. Zhou, Y. Yu, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO over copper decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced yield and selectivity, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2017) 1165–1173. doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.148.
- [15] J. Niu, S. Ding, L. Zhang, J. Zhao, C. Feng, Visible-light-mediated Sr-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysis of tetracycline: Kinetics, mechanisms and toxicity assessment, *Chemosphere.* 93 (2013) 1–8. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.04.043.
- [16] E. Grilla, A. Petala, Z. Frontistis, I.K. Konstantinou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Solar photocatalytic abatement of sulfamethoxazole over Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composites, *Appl. Catal. B Environ.* 231 (2018) 73–81. doi:10.1016/j.apcatb.2018.03.011.
- [17] B.S. Kwak, K. Vignesh, N.K. Park, H.J. Ryu, J.I. Baek, M. Kang, Methane formation from photoreduction of CO<sub>2</sub> with water using TiO<sub>2</sub> including Ni ingredient, *Fuel.* 143 (2015) 570–576. doi:10.1016/j.fuel.2014.11.066.
- [18] T. Di, B. Zhu, B. Cheng, J. Yu, J. Xu, A direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub> photocatalyst with superior visible-light CO<sub>2</sub> reduction performance, *J. Catal.* 352 (2017) 532–541. doi:10.1016/j.jcat.2017.06.006.
- [19] J. Low, C. Jiang, B. Cheng, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Yu, A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts, *Small Methods.* 1 (2017) 1700080. doi:10.1002/smtd.201700080.
- [20] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, Photocatalytic Semiconductors, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, 2015. doi:10.1007/978-3-319-10999-2.
- [21] N.P. Radhika, R. Selvin, R. Kakkar, A. Umar, Recent advances in nano-photocatalysts for organic synthesis, *Arab. J. Chem.* (2016). doi:10.1016/j.arabjc.2016.07.007.

- [22] H. Du, Y.N. Liu, C.C. Shen, A.W. Xu, Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 38 (2017) 1295–1306. doi:10.1016/S1872-2067(17)62866-3.
- [23] M.E. El-Khouly, E. El-Mohsnawy, S. Fukuzumi, Solar energy conversion: From natural to artificial photosynthesis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 31 (2017) 36–83. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.02.001.
- [24] C. Song, X. Wang, J. Zhang, X. Chen, C. Li, Enhanced performance of direct Z-scheme CuS-WO<sub>3</sub> system towards photocatalytic decomposition of organic pollutants under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 788–795. doi:10.1016/j.apsusc.2017.07.082.
- [25] X. Zeng, Z. Wang, G. Wang, T.R. Gengenbach, D.T. McCarthy, A. Deletic, J. Yu, X. Zhang, Highly dispersed TiO<sub>2</sub> nanocrystals and WO<sub>3</sub> nanorods on reduced graphene oxide : Z-scheme photocatalysis system for accelerated photocatalytic water disinfection, *Appl. Catal. B Environ.* 218 (2017) 163–173. doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.055.
- [26] J. Hu, L. Wang, P. Zhang, C. Liang, G. Shao, Construction of solid-state Z-scheme carbon-modified TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanofibers with enhanced photocatalytic hydrogen production, *J. Power Sources.* 328 (2016) 28–36. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.001.
- [27] E. Mugunthan, M.B. Saidutta, P.E. Jagadeeshbabu, Photocatalytic activity of ZnO-WO<sub>3</sub> for diclofenac degradation under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 383 (2019) 111993. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.111993.
- [28] P. Praus, L. Svoboda, R. Dvorský, M. Reli, M. Kormunda, P. Mančík, Synthesis and properties of nanocomposites of WO<sub>3</sub> and exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13581–13591. doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.067.
- [29] L.J. Zhang, S. Li, B.K. Liu, D.J. Wang, T.F. Xie, Highly Efficient CdS/WO<sub>3</sub> Photocatalysts: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism for Their Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution under Visible Light, *ACS Catal.* 4 (2014) 3724–3729. doi:10.1021/cs500794j.
- [30] R. Zhou, M.I. Guzman, CO<sub>2</sub> reduction under periodic illumination of ZnS, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 11649–11656. doi:10.1021/jp4126039.
- [31] Y.Y. Lee, H.S. Jung, Y.T. Kang, A review: Effect of nanostructures on photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion over metal oxides and compound semiconductors, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 20 (2017) 163–177. doi:10.1016/j.jcou.2017.05.019.
- [32] F. Mehmood, J. Iqbal, T. Jan, A. Gul, Q. Mansoor, R. Faryal, Structural, photoluminescence, electrical, anti cancer and visible light driven photocatalytic characteristics of Co doped WO<sub>3</sub> nanoplates, *Vib. Spectrosc.* 93 (2017) 78–89. doi:10.1016/j.vibspec.2017.09.005.

- [33] A. Martínez-de la Cruz, D. Sánchez-Martínez, E.L. Cuéllar, Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation, *Solid State Sci.* 12 (2010) 88–94. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.10.010.
- [34] N. Zhang, C. Chen, Z. Mei, X. Liu, X. Qu, Y. Li, S. Li, W. Qi, Y. Zhang, J. Ye, V.A.L. Roy, R. Ma, Monoclinic Tungsten Oxide with {100} Facet Orientation and Tuned Electronic Band Structure for Enhanced Photocatalytic Oxidations, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 10367–10374. doi:10.1021/acsami.6b02275.
- [35] X. Wang, H. Fan, P. Ren, Effects of exposed facets on photocatalytic properties of WO<sub>3</sub>, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 2549–2555. doi:10.1016/j.appt.2017.07.005.
- [36] H. Zhang, J. Yang, D. Li, W. Guo, Q. Qin, L. Zhu, W. Zheng, Template-free facile preparation of monoclinic WO<sub>3</sub> nanoplates and their high photocatalytic activities, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 274–280. doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.061.
- [37] Z. Pan, Y. Wang, H. Huang, Z. Ling, Y. Dai, S. Ke, Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing, *Ceram. Int.* 41 (2015) 12515–12528. doi:10.1016/j.ceramint.2015.06.124.
- [38] S. Cao, H. Chen, Nanorods assembled hierarchical urchin-like WO<sub>3</sub> nanostructures: Hydrothermal synthesis, characterization, and their gas sensing properties, *J. Alloys Compd.* 702 (2017) 644–648. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.232.
- [39] Y. Li, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zhang, Exposed facet and crystal phase tuning of hierarchical tungsten oxide nanostructures and their enhanced visible-light-driven photocatalytic performance, *CrystEngComm.* 17 (2015) 9102–9110. doi:10.1039/c5ce01829c.
- [40] S. Yao, F. Qu, G. Wang, X. Wu, Facile hydrothermal synthesis of WO<sub>3</sub> nanorods for photocatalysts and supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 724 (2017) 695–702. doi:10.1016/j.jallcom.2017.07.123.
- [41] Z. Wen, W. Wu, Z. Liu, H. Zhang, J. Li, J. Chen, Ultrahigh-efficiency photocatalysts based on mesoporous Pt-WO<sub>3</sub> nanohybrids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 6773–6778. doi:10.1039/c3cp50647a.
- [42] R. Malik, P.S. Rana, V.K. Tomer, V. Chaudhary, S.P. Nehra, S. Duhan, Nano gold supported on ordered mesoporous WO<sub>3</sub>/SBA-15 hybrid nanocomposite for oxidative decolorization of azo dye, *Microporous Mesoporous Mater.* 225 (2016) 245–254. doi:10.1016/j.micromeso.2015.12.013.
- [43] J.J. Wang, Y.H. Jing, T. Ouyang, Q. Zhang, C.T. Chang, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to energy products using Cu-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 and Co-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 under low energy irradiation, *Catal. Commun.* 59 (2015) 69–



72. doi:10.1016/j.catcom.2014.09.030.

- [44] M. Stanbury, J.D. Compain, M. Trejo, P. Smith, E. Gouré, S. Chardon-Noblat, Mn-carbonyl molecular catalysts containing a redox-active phenanthroline-5,6-dione for selective electro- and photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO or HCOOH, *Electrochim. Acta.* 240 (2017) 288–299. doi:10.1016/j.electacta.2017.04.080.
- [45] J. Jin, J. Yu, D. Guo, C. Cui, W. Ho, A Hierarchical Z-Scheme CdS-WO<sub>3</sub> Photocatalyst with Enhanced CO<sub>2</sub> Reduction Activity, *Small.* 11 (2015) 5262–5271. doi:10.1002/sml.201500926.
- [46] W. Wu, X. Ma, D. Li, Y. Xuan, S. Meng, M. Chen, Assembly of WO<sub>3</sub> nanosheets/Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub> nanosheets composites with superior photocatalytic activity for degradation of tetracycline hydrochloride, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 15804–15816. doi:10.1007/s10853-018-2747-9.
- [47] L. Wang, T. Huang, G. Yang, C. Lu, F. Dong, The precursor-guided hydrothermal synthesis of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> heterostructure with enhanced photoactivity under simulated solar light irradiation and mechanism insight, *J. Hazard. Mater.* 381 (2020) 120956. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120956.
- [48] L. Jiang, X. Yuan, G. Zeng, J. Liang, X. Chen, H. Yu, H. Wang, Z. Wu, J. Zhang, T. Xiong, In-situ synthesis of direct solid-state dual Z-scheme WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst for the degradation of refractory pollutant, *Appl. Catal. B Environ.* 227 (2018) 376–385. doi:10.1016/j.apcatb.2018.01.042.
- [49] T. Wang, W. Quan, D. Jiang, L. Chen, D. Li, S. Meng, M. Chen, Synthesis of redox-mediator-free direct Z-scheme AgI/WO<sub>3</sub> nanocomposite photocatalysts for the degradation of tetracycline with enhanced photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 280–290. doi:10.1016/j.cej.2016.04.128.
- [50] J. Hu, L. Wang, P. Zhang, C. Liang, G. Shao, Construction of solid-state Z-scheme carbon-modified TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanofibers with enhanced photocatalytic hydrogen production, *J. Power Sources.* 328 (2016) 28–36. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.001.
- [51] F. Mehmood, J. Iqbal, T. Jan, A. Gul, Q. Mansoor, R. Faryal, Structural, photoluminescence, electrical, anti cancer and visible light driven photocatalytic characteristics of Co doped WO<sub>3</sub> nanoplates, *Vib. Spectrosc.* 93 (2017) 78–89. doi:10.1016/j.vibspec.2017.09.005.
- [52] N.A. Ramos-Delgado, L. Hinojosa-Reyes, I.L. Guzman-Mar, M.A. Gracia-Pinilla, A. Hernández-Ramírez, Synthesis by sol-gel of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide, *Catal. Today.* 209 (2013) 35–40. doi:10.1016/j.cattod.2012.11.011.
- [53] R. Nagarjuna, S. Challagulla, P. Sahu, S. Roy, R. Ganesan, Polymerizable sol-gel synthesis of nano-crystalline WO<sub>3</sub> and its photocatalytic Cr(VI)

- reduction under visible light, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 3265–3273. doi:10.1016/j.appt.2017.09.030.
- [54] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd ed., Nueva Delhi, 2014. doi:10.1524/zpch.1968.58.5\_6.331a.
- [55] P. Palanisamy, K. Thangavel, S. Murugesan, S. Marappan, M. Chavali, P.F. Siril, D.V. Perumal, Investigating the synergistic effect of hybridized WO<sub>3</sub>-ZnS nanocomposite prepared by microwave-assisted wet chemical method for supercapacitor application, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 93–104. doi:10.1016/j.jelechem.2018.11.026.
- [56] G. Palanisamy, K. Bhuvaneswari, G. Bharathi, D. Nataraj, T. Pazhanivel, Enhanced Photocatalytic Properties of ZnS-WO<sub>3</sub> Nanosheet Hybrid under Visible Light Irradiation, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 9422–9430. doi:10.1002/slct.201801688.
- [57] L. Yuan, S.F. Hung, Z.R. Tang, H.M. Chen, Y. Xiong, Y.J. Xu, Dynamic Evolution of Atomically Dispersed Cu Species for CO<sub>2</sub> Photoreduction to Solar Fuels, *ACS Catal.* 9 (2019) 4824–4833. doi:10.1021/acscatal.9b00862.
- [58] B. Tahir, M. Tahir, M.G. Mohd Nawawi, Well-Designed 3D/2D/2D WO<sub>3</sub>/Bt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Z-Scheme Heterojunction for Tailoring Photocatalytic CO<sub>2</sub> Methanation with 2D-Layered Bentonite-Clay as the Electron Moderator under Visible Light, *Energy and Fuels.* (2020). doi:10.1021/acs.energyfuels.0c02637.
- [59] Y. Zhou, G. Chen, Y. Yu, Y. Feng, Y. Zheng, F. He, Z. Han, An efficient method to enhance the stability of sulphide semiconductor photocatalysts: A case study of N-doped ZnS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1870–1876. doi:10.1039/c4cp03736g.
- [60] G. Di Liberto, S. Tosoni, P. Gianfranco, Theoretical treatment of semiconductor heterojunctions for photocatalysis: the WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> interface, *J. Phys. Condens. Matter.* 31 (2019) 1–13.
- [61] L. Yin, D. Zhang, D. Wang, X. Kong, J. Huang, F. Wang, Y. Wu, Size dependent photocatalytic activity of ZnS nanostructures prepared by a facile precipitation method, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 208 (2016) 15–21. doi:10.1016/j.mseb.2016.02.004.
- [62] Y. He, L. Zhang, M. Fan, X. Wang, M.L. Walbridge, Q. Nong, Y. Wu, L. Zhao, Z-scheme SnO<sub>2</sub>-x/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite as an efficient photocatalyst for dye degradation and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 137 (2015) 175–184. doi:10.1016/j.solmat.2015.01.037.
- [63] H.W. Jin J, Yu J, Guo D, Cui C, A Hierarchical Z-Scheme CdS-WO<sub>3</sub> Photocatalyst with Enhanced CO<sub>2</sub> Reduction Activity., *Small.* 11 (2015) 5262–71. doi:doi: 10.1002/smll.201500926.

- [64] S.S. Chang, B. Clair, J. Ruelle, J. Beauchêne, F. Di Renzo, F. Quignard, G.J. Zhao, H. Yamamoto, J. Gril, Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees, *J. Exp. Bot.* 60 (2009) 3023–3030. doi:10.1093/jxb/erp133.
- [65] C.J. Chang, Y.H. Wei, K.P. Huang, Photocatalytic hydrogen production by flower-like graphene supported ZnS composite photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 23578–23586. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.219.
- [66] J. Zhu, J. He, L. Hu, L. Da, All-solid-state Z-scheme WO<sub>3</sub>/HTiNbO<sub>5</sub>-NS heterojunctions with enhanced photocatalytic performance, *J. Solid State Chem.* 276 (2019) 104–113. doi:10.1016/j.jssc.2019.04.026.
- [67] Y. Peng, Q.G. Chen, D. Wang, H.Y. Zhou, A.W. Xu, Synthesis of one-dimensional WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic activity, *CrystEngComm*. 17 (2015) 569–576. doi:10.1039/c4ce01884b.
- [68] L. Rueda-Salaya, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, M. Villanueva-Rodríguez, E. Sánchez-Cervantes, Solar photocatalytic degradation of diclofenac aqueous solution using fluorine doped zinc oxide as catalyst, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 391 (2020) 112364. doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112364.
- [69] G.H. Safari, M. Hoseini, M. Seyedsalehi, H. Kamani, J. Jaafari, A.H. Mahvi, Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2014) 603–616. doi:10.1007/s13762-014-0706-9.
- [70] S. Mansingh, D.K. Padhi, K. Parida, Bio-surfactant assisted solvothermal synthesis of Magnetic retrievable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanocomposite for photocatalytic reduction of 2-nitrophenol and degradation of TCH under visible light illumination, *Appl. Surf. Sci.* 466 (2019) 679–690. doi:10.1016/j.apsusc.2018.10.056.
- [71] E.R.E. Mojica, J. Autschbach, F. V. Bright, D.S. Aga, Tetracycline speciation during molecular imprinting in xerogels results in class-selective binding, *Analyst*. 136 (2011) 749–755. doi:10.1039/c0an00707b.
- [72] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, Heterojunction Photocatalysts, *Adv. Mater.* 29 (2017). doi:10.1002/adma.201601694.
- [73] X. Zhang, R. Zhang, S. Niu, J. Zheng, C. Guo, Construction of core-shell structured WO<sub>3</sub>@SnS<sub>2</sub> hetero-junction as a direct Z-scheme photo-catalyst, *J. Colloid Interface Sci.* 554 (2019) 229–238. doi:10.1016/j.jcis.2019.06.107.
- [74] H. Zhang, Z. Feng, Y. Zhu, Y. Wu, T. Wu, Photocatalytic selective oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite under irradiation of visible light, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 371 (2019) 1–9. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.10.044.

- [75] M. Pudukudy, S. Shan, Y. Miao, B. Gu, Q. Jia, WO<sub>3</sub> nanocrystals decorated Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tetrapods as an efficient visible-light responsive Z-scheme photocatalyst for the enhanced degradation of tetracycline in aqueous medium, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 589 (2020) 124457. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124457.
- [76] J. Zheng, F. Chang, M. Jiao, Q. Xu, B. Deng, X. Hu, A visible-light-driven heterojuncted composite WO<sub>3</sub>/Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>: Synthesis, characterization, and improved photocatalytic performance, *J. Colloid Interface Sci.* 510 (2018) 20–31. doi:10.1016/j.jcis.2017.07.119.
- [77] Z. Ma, K. Song, L. Wang, F. Gao, B. Tang, H. Hou, W. Yang, WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Type-II Heterojunction Arrays Decorated with Oxygen-Deficient ZnO Passivation Layer: A Highly Efficient and Stable Photoanode, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 889–897. doi:10.1021/acsami.8b18261.
- [78] L. Ye, Z. Wen, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheets decorating WO<sub>3</sub> nanorods core-shell hybrids for boosting visible-light photocatalysis hydrogen generation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 3751–3759. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.093.
- [79] S. Wang, B. Zhu, M. Liu, L. Zhang, J. Yu, M. Zhou, Direct Z-scheme ZnO/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 19–26. doi:10.1016/j.apcatb.2018.10.019.
- [80] Q. Liu, H. Lu, Z. Shi, F. Wu, J. Guo, K. Deng, L. Li, 2D ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Nanosheet/1D TiO<sub>2</sub> Nanorod heterostructure arrays for improved photoelectrochemical water splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 17200–17207. doi:10.1021/am505015j.
- [81] Y. dong Zhou, Q.L. Liu, C. Yang, Z.Y. Zhao, Interfacial micro-structure and properties of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> heterostructures with rutile phase: A DFT calculation investigation, *Appl. Surf. Sci.* 451 (2018) 258–271. doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.010.
- [82] M. Lannoo, The role of dangling bonds in the properties of surfaces and interfaces of semiconductors, *Rev. Phys. Appliquée.* 25 (1990) 887–894. doi:10.1051/rphysap:01990002509088700.
- [83] R.A. van Santen, M. Neurock, Theory of surface chemical reactivity, *Russ. J. Phys. Chem. B.* 1 (2007) 261–291. doi:10.1134/s1990793107040021.
- [84] J. Liu, Origin of High Photocatalytic Efficiency in Monolayer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdS Heterostructure: A Hybrid DFT Study, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 28417–28423. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09092.
- [85] M. Tahir, N.A.S. Amin, Indium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors to CH<sub>4</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 98–109. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.037.

- [86] M. Tahir, N.A.S. Amin, Photo-induced CO<sub>2</sub> reduction by hydrogen for CO evolution in a dynamic monolith photoreactor loaded with Ag-modified TiO<sub>2</sub> nanocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 15507–15522.
- [87] S. Sorcar, J. Thompson, Y. Hwang, Y.H. Park, T. Majima, C.A. Grimes, J.R. Durrant, S.-I. In, High-rate solar-light photoconversion of CO<sub>2</sub> to fuel: controllable transformation from C<sub>1</sub> to C<sub>2</sub> products, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 3183–3193. doi:10.1039/C8EE00983J.
- [88] X. Zhao, L. Du, B. You, Y. Sun, Integrated design for electrocatalytic carbon dioxide reduction, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 2711–2720. doi:10.1039/d0cy00453g.
- [89] P.Y. Liou, S.C. Chen, J.C.S. Wu, D. Liu, S. MacKintosh, M. Maroto-Valer, R. Linforth, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using an internally illuminated monolith photoreactor, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1487–1494. doi:10.1039/c0ee00609b.
- [90] M. Tahir, N.S. Amin, Performance analysis of nanostructured NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub> in a monolith photoreactor, *Chem. Eng. J.* 285 (2016) 635–649. doi:10.1016/j.cej.2015.10.033.
- [91] M. Tahir, N.S. Amin, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub> as reductant over copper and indium co-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts in a monolith photoreactor, *Appl. Catal. A, Gen.* 493 (2015) 90–102. doi:10.1016/j.apcata.2014.12.053.

## **RESUMEN BIOGRÁFICO**

**Juan Camilo Murillo Sierra**

**Candidato para el Grado de  
Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental**

Tesis: Actividad fotocatalítica de la heterounión WO<sub>3</sub>/ZnS bajo luz UV-Vis en la degradación de contaminantes emergentes y conversión de CO<sub>2</sub>

Campo de Estudio: Química Analítica Ambiental

### **Datos Personales:**

Nacido en Santiago de Cali, Valle del Cauca, Colombia el 30 de agosto de 1993, hijo de Juan Carlos Murillo Quintana y María Del Pilar Sierra Castillo.

Casado, Esposa: Natalia María Castro Vásquez

### **Educación:**

- Licenciatura: Ingeniero Químico 2009 – 2015 Universidad del Valle
- Maestría en Ciencias: Orientación en Química Analítica Ambiental 2016 – 2018 Universidad Autónoma de Nuevo León

Artículos: 4 Internacionales

## ANEXOS

### Anexo 1. Imágenes adicionales HRTEM

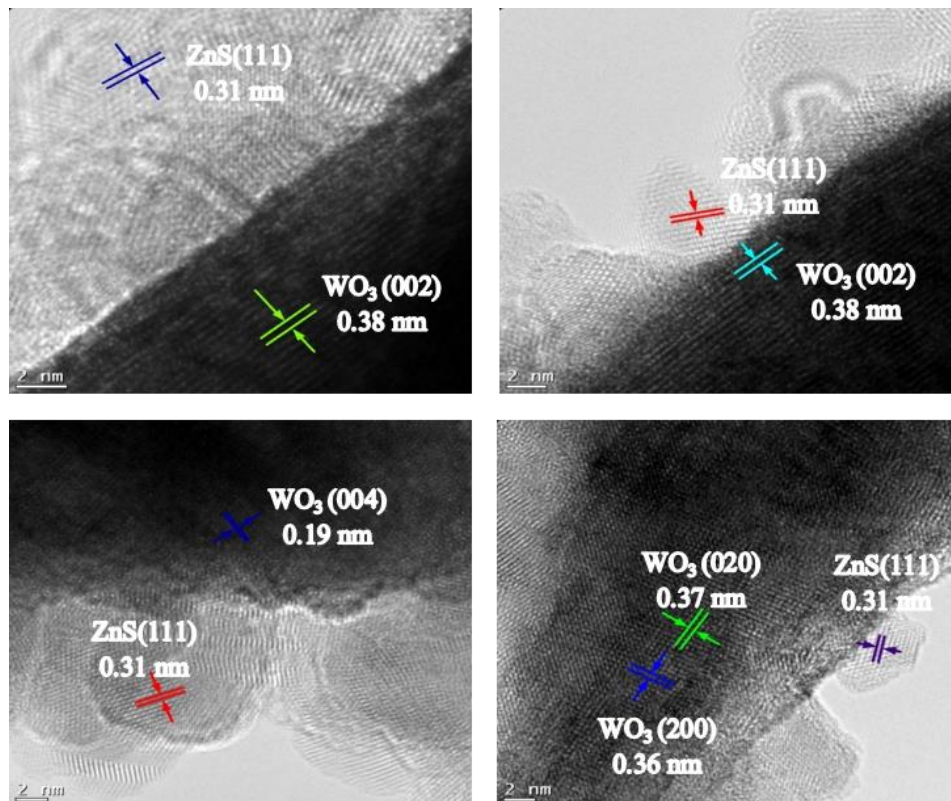


Figura A1.1. Imágenes HRTEM de la heterounión W<sub>5%</sub>Z.

## Anexo 2. Cromatogramas de la determinación de hidrocarburos por GC-

### FID

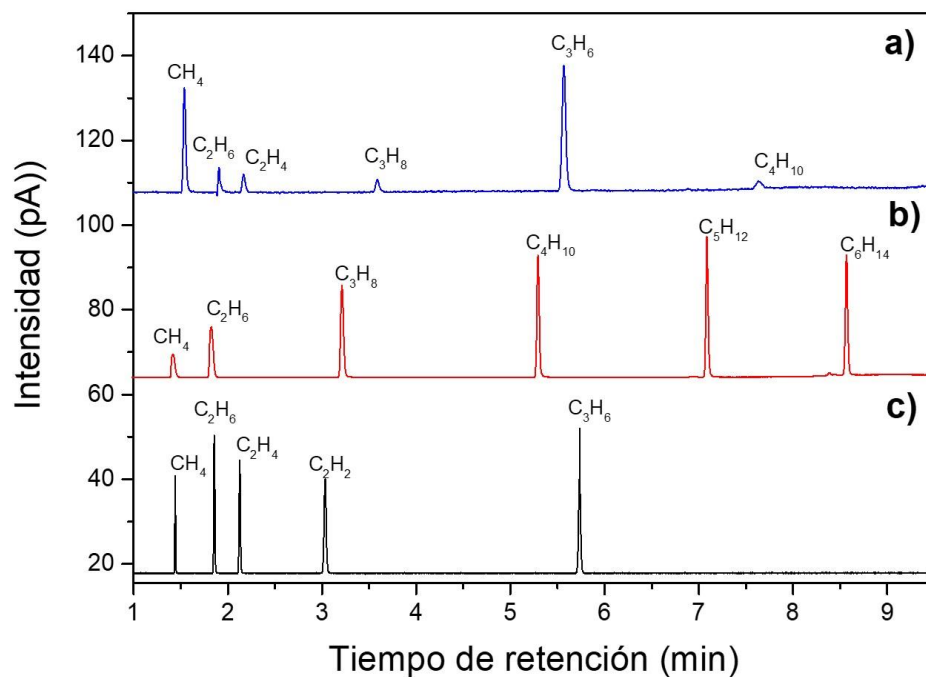


Figura A2.1. Cromatogramas típicos obtenidos para a) producto de reacción usando  $\text{W}_{5\%}\text{Z}$  con un flujo volumétrico de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  y  $160^\circ\text{C}$ . b) estándar de n-parafinas  $\text{C}_1 - \text{C}_6$  ( corrida inicia  $60^\circ\text{C}$  3 min y luego rampa  $60 - 200^\circ\text{C}$   $10^\circ\text{C/min}$ ) y c) estándar de mezcla de hidrocarburos n-parafinas + n-olefinas ( corrida inicia en  $60^\circ\text{C}$  3 min y luego rampa  $60 - 80^\circ\text{C}$   $10^\circ\text{C/min}$ ).



### Anexo 3. Cálculo de la tasa de fotones incidente

La intensidad total de la luz incidente sobre el catalizador se midió por medio de un fotoradiómetro DeltaOhm HD2102.2, mientras que el perfil de emisión de la lámpara se obtuvo del fabricante (figura A3.1).

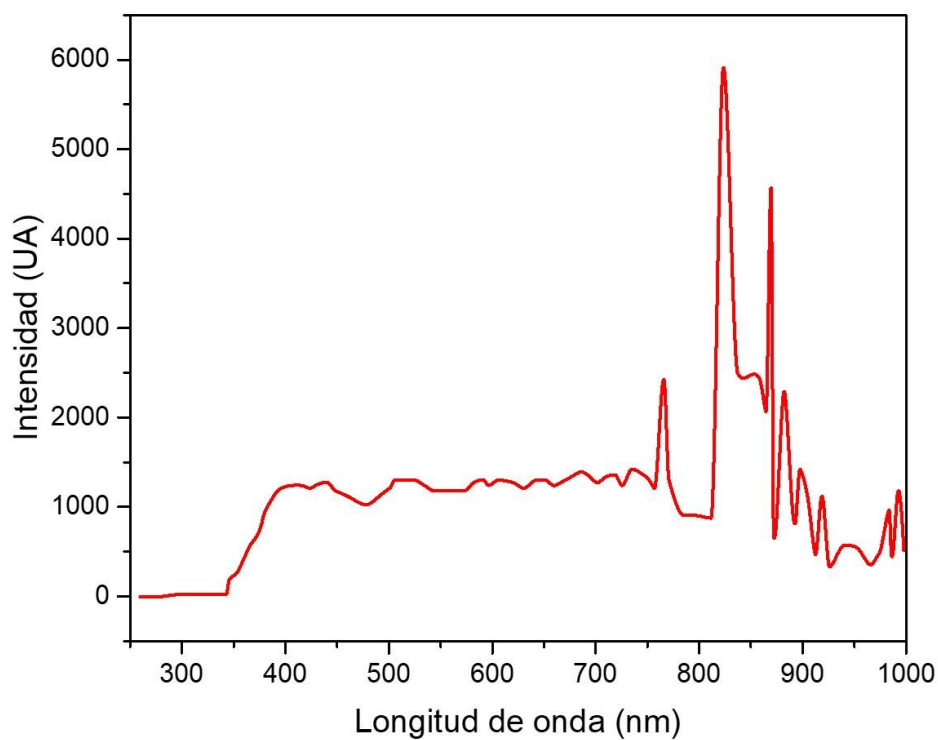


Figura A3.1. Perfil de emisión espectral de la lámpara de xenón usada en los experimentos fotocatalíticos.

Debido a que la fuente radiación usada en los experimentos no fue una luz monocromática se consideró únicamente la intensidad de la luz incidente en el rango de 300 – 450 nm ( $E_m$ ) basado en el espectro de absorción de UV-Vis de las muestras estudiadas y el perfil de emisión de la lámpara, la cual se calculó multiplicando la intensidad total ( $130 \text{ mW cm}^{-2}$ ) por la relación entre el área en el rango de 300 – 450 nm

al área total bajo la curva del perfil de emisión teniendo en cuenta un área expuesta de catalizador de 18.75 cm<sup>2</sup>. La energía del fotón en este caso se consideró como el promedio ponderado de la energía ( $E_a$ ) de todos los fotones en el rango de 300 – 450 nm, para esto se tomó en cuenta la contribución de fotones en cada una de las longitudes de onda  $\lambda_i$  (donde  $i$  varía entre 300 – 450 nm), calculado de acuerdo con la ecuación A.1.

$$E_a = \sum_{\lambda_i=300}^{450} \frac{I_{\lambda_i}}{I_{total}} \times \frac{hc}{\lambda_i} \quad (A.1)$$

Donde  $I_{\lambda_i}$  es la intensidad en la longitud de onda  $\lambda_i$  e  $I_{total}$  hace referencia a la suma de intensidades en el rango de longitud de onda de 300 – 450 nm obtenida del perfil de emisión,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. Finalmente, la tasa de fotones incidentes en el rango 300 – 450 nm está dada por la ecuación A.2.

$$N_{fot} = \frac{E_m}{E_a} \quad (A.2)$$